



⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3147118 A1

⑬ Int. Cl. 3:
G 03 G 5/06

⑯ Aktenzeichen: P 31 47 118.8
⑯ Anmeldetag: 27. 11. 81
⑯ Offenlegungstag: 1. 7. 82

⑳ Unionspriorität: ㉑ ㉒ ㉓ ㉔

28.11.80 JP P166560-80 23.07.81 JP P115483-81

㉕ Anmelder:

Canon K.K., Tokyo, JP; Copyer K.K., Mitaka, Tokyo, JP

㉖ Vertreter:

Tiedtke, H., Dipl.-Ing.; Bühling, G., Dipl.-Chem.; Kinne, R.,
Dipl.-Ing.; Grupe, P., Dipl.-Ing.; Pellmann, H., Dipl.-Ing.,
Pat.-Anw., 8000 München

㉗ Erfinder:

Sakai, Kiyoshi, Mitaka, Tokyo, JP; Mabuchi, Minoru;
Suzuki, Toshiko, Tokyo, JP; Egashira, Yuji, Hino, Tokyo, JP;
Ishikawa, Shozo, Sayama, Saitama, JP

Bildrechte eingetragen

㉘ »Lichtempfindliches Element für elektrofotografische Zwecke«

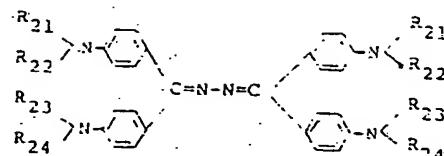
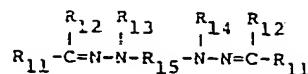
Ein fotoempfindliches Element für elektrofotografische Zwecke ist durch eine Schicht gekennzeichnet, die wenigstens eine Hydrazonverbindung der folgenden Formel (1) oder wenigstens eine Ketazinverbindung der folgenden Formel (2) enthält:

(Formel 1)

In der Formel (1) bedeuten R_{11} und R_{12} jeweils Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes Aryl, oder einen substituierten oder unsubstituierten heterocyclischen Rest; R_{13} und R_{14} bedeuten jeweils substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes Aralkyl, substituiertes oder unsubstituiertes Aryl, oder einen substituierten oder unsubstituierten heterocyclischen Rest, und R_{15} bedeutet einen zweiwertigen organischen Rest.

(Formel 2)

In der Formel (2) bedeuten R_{21} , R_{22} , R_{23} und R_{24} jeweils substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes Aralkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Aryl, oder R_{21} und R_{22} stellen zusammen mit dem Stickstoff, der sie verbindet, einen cyclischen Aminorest dar und R_{23} und R_{24} stellen zusammen mit dem Stickstoff, der sie verbindet, einen cyclischen Aminorest dar. (31 47 118)



BEST AVAILABLE COPY

DE 3147118 A1

DE 3147118 A1

TIEDTKE - BÜHLING - KINNE
GRUPE - PELLMANN

3147118

Patentanwälte und
Vertreter beim EPA
Dipl.-Ing. H. Tiedtke
Dipl.-Chem. G. Bühlung
Dipl.-Ing. R. Kinne
Dipl.-Ing. P. Grupe
Dipl.-Ing. B. Pellmann

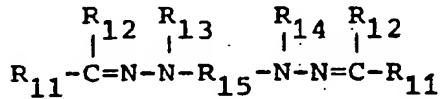


Bavariaring 4, Postfach 20 24 03
8000 München 2
Tel.: 0 89 - 53 96 53
Telex: 5-24 845 tipat
cable: Germaniapatent München
27. November 1981

DE 1701

Patentansprüche

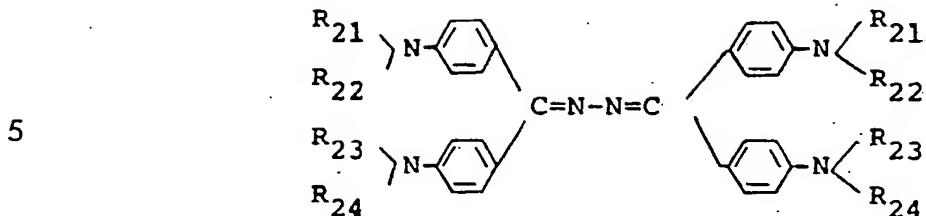
1. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element,
gekennzeichnet durch eine Schicht, die mindestens eine
Hydrazoneverbindung der folgenden Formel (1) oder eine
Ketazinverbindung der Formel (2) enthält:
Formel (1)



worin R_{11} und R_{12} unabhängig voneinander Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes Aryl oder einen substituierten oder unsubstituierten heterocyclischen Rest darstellen; R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes Aralkyl, substituiertes oder unsubstituiertes Aryl oder einen substituierten oder unsubstituierten heterocyclischen Rest bedeuten und R_{15} einen zweiwertigen organischen Rest darstellt;

VIII/22

1 Formel (2):



10 worin R_{21} , R_{22} , R_{23} und R_{24} unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes Aralkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Aryl bedeuten, oder R_{21} und R_{22} zusammen mit dem Stickstoffatom, das sie verbindet, einen cyclischen Aminorest darstellen und R_{23} und R_{24} zusammen mit dem Stickstoffatom, das sie verbindet, einen cyclischen Aminorest darstellen.

20 2. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R_{11} ein Rest aus der Gruppe p-Dialkylaminophenyl, p-Di-aralkyl-amino-phenyl, p-Diarylamino-phenyl, p-Morpholinophenyl, p-Piperidinophenyl, p-Pyrrolidinophenyl, p-Alkoxyphenyl, p-Di-alkylamino-1-naphthyl und N-Alkylcarbazolyl ist.

25

30 3. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß R_{11} p-Dialkylaminophenyl ist.

35

4. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß R_{11} ein Rest aus der Gruppe p-Dimethylaminophenyl, p-Diethylaminophenyl, p-Dipropylaminophenyl und p-Dibutylaminophenyl ist.

1 5. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß R_{11} p-Diethylaminophenyl ist.

5 6. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß R_{12} Wasserstoff ist.

10 7. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß R_{12} substituiertes oder unsubstituiertes Aryl ist.

15 8. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Aryl ein Rest aus der Gruppe Phenyl und p-Dialkylaminophenyl ist.

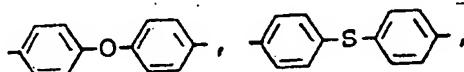
20 9. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R_{15} ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest ist, der substituiert sein kann.

25 10. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenwasserstoffrest ein Rest aus der Gruppe Alkylen und Arylen ist.

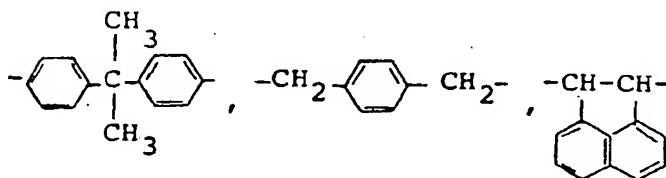
30 11. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenwasserstoffrest ein Rest aus der Gruppe Methylen, Ethylen, p-Phenylen und 2,7-Naphthylen ist.

1 12. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R₁₅ ein
zweiwertiger organischer Rest aus der Gruppe

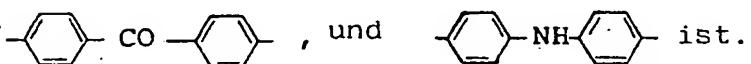
5



10



15



20

13. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R₁₅ ein
25 zweiwertiger organischer Rest ist, der von einem hetero-
cyclischen Ring aus der Gruppe Pyridin, Chinolin, Carba-
zol, Phenothiazin und Phenoxazin abgeleitet ist.

14. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
30 nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß R₁₅ einen
zweiwertiger organischer Rest bedeutet, der von N-Ethyl-
carbazol abgeleitet ist.

35 15. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R₁₃ und R₁₄

1 gleich oder verschieden sind und jeweils einen Rest aus
der Gruppe Phenyl, p-Dialkylaminophenyl, p-Diaralkyl-
aminophenyl, p-Methoxyphenyl, Naphthyl, Methyl, Ethyl,
n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek-Butyl, t-Butyl, 1,3-
5 Dimethylbutyl, Benzyl, 2-Pyridyl, und 2-Chinolyl bedeu-
ten.

10 16. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Ele-
ment nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß R_{13}
und R_{14} gleich oder verschieden sind und jeweils einen
Rest aus der Gruppe Phenyl, p-Dimethylaminophenyl, p-Di-
ethylaminophenyl, p-Dibenzylaminophenyl, p-Ethoxyphenyl,
 β -Naphthyl, Methyl, Ethyl, und 1,3-Dimethylbutyl bedeu-
15 ten.

17. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß R_{13} und
20 R_{14} jeweils Phenylgruppen sind.

18. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß R_{13} und
 R_{14} jeweils p-Diethylaminophenylgruppen sind.
25

19. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß R_{13} und
 R_{14} jeweils β -Naphthylgruppen sind.

30 20. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß R_{13} und
 R_{14} jeweils Methylgruppen sind.

35 21. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element

1 nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß R_{13} und R_{14} jeweils Ethylgruppen sind.

22. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
5 nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß R_{13} eine 1,3-Dimethylbutylgruppe und R_{14} eine Phenylgruppe ist.

23. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R_{21} , R_{22} ,
10 R_{23} und R_{24} gleich oder verschieden sind und jeweils einen Rest aus der Gruppe Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, Benzyl, 2-Dimethylaminoethyl und 2-Ethoxyethyl bedeuten.

24. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
15 nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß R_{21} , R_{22} , R_{23} und R_{24} jeweils Ethylgruppen sind.

25. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
20 nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R_{21} und R_{22} zusammen mit dem Stickstoffatom, das sie verbindet und R_{23} und R_{24} zusammen mit dem Stickstoffatom, das sie verbindet, jeweils einen Ring aus der Gruppe Pyrrolidin-, Piperadin- und Morpholin-Ringe bilden.
25

26. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Kombination aus den benachbarten Resten R_{21} und R_{22} mit dem Stickstoffatom, das R_{21} und R_{22} verbindet, und die Kombination aus den benachbarten Resten R_{23} und R_{24} mit dem Stickstoffatom, das R_{23} und R_{24} verbindet, jeweils einen Pyrrolidinring bildet.
30

27. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
35 nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht,

1 die wenigstens eine Hydrazonverbindung oder eine Ketazinverbindung enthält, die Funktion hat, die in einer Ladungserzeugungsschicht erzeugte elektrische Ladung zu transportieren.

5'

10 28. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrischen Ladungen Löcher enthalten oder aus Löchern bestehen.

15 29. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht, die wenigstens eine Hydrazonverbindung oder wenigstens eine Ketazinverbindung enthält, in Berührung mit der Ladungserzeugungsschicht steht bzw. ausgebildet ist.

20 30. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht, die wenigstens eine Hydrazonverbindung oder wenigstens eine Ketazinverbindung enthält, auf bzw. über der Ladungserzeugungsschicht ausgebildet bzw. angeordnet ist.

25 31. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß die Ladungserzeugungsschicht eine Verbindung aus der Gruppe Azopigmente, Pyryliumfarbstoffe, Thiopyryliumfarbstoffe, Triarylmethanfarbstoffe, Thiazinfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe, Phthalocyaninfarbstoffe, Indigofarbstoffe, Thioindigofarbstoffe, Chinacridonpigmente, Quadratsäurepigmente und polycyclische Chinonpigmente enthält.

35

1 32. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß die La-
dungserzeugungsschicht ein Bisazopigment und ein Bindemittel
enthält.

5 33. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß die La-
dungserzeugungsschicht Methin-Farbstoffe, die von Qua-
dratsäure abgeleitet sind, und ein Bindemittel enthält.

10 34. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß die La-
dungserzeugungsschicht aus einem durch Vakuumaufdampfung
gebildeten Film aus Selen-Tellur besteht.

15 35. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß die La-
dungserzeugungsschicht aus einer Schicht aus amorphem Sili-
cium besteht.

20 36. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht
aus amorphem Silicium durch Abscheidung mittels Glimmimen-
taladung gebildet worden ist.

25 37. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß die La-
dungserzeugungsschicht aus einem durch Vakuumaufdampfung
gebildeten Film aus einem Perylen-Pigment besteht.

30 38. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß die La-
dungserzeugungsschicht auf einer leitfähigen Schicht aus-
gebildet ist.

1 39. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zwi-
schenschicht zwischen der leitfähigen Schicht und der
Ladungserzeugungsschicht ausgebildet ist.

5

10 40. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht,
die wenigstens eine der Hydrazonverbindungen oder der
Ketazinverbindungen enthält, ein organisches, fotoleitfä-
higes Polymeres und ein Ladungserzeugungsmaterial enthält.

15 41. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, daß das foto-
leitfähige Polymere Poly(N-vinylcarbazol) ist.

20 42. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, daß es aus we-
nigstens einer Hydrazonverbindung oder wenigstens einer
Ketazinverbindung, einem Ladungserzeugungsmaterial und
einem organischen fotoleitfähigen Polymeren besteht.

25 43. Elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
nach Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, daß das foto-
leitfähige Polymere Poly(N-vinylcarbazol) ist.

30

35

Patentanwälte und
Vertrüter beim EPA
Dipl.-Ing. H. Tiedtke
Dipl.-Chem. G. Bühlung
Dipl.-Ing. R. Kinne
Dipl.-Ing. P. Grupe
Dipl.-Ing. B. Pellmann



-10-

Bavariaring 4, Postfach 202403
8000 München 2
Tel.: 0 89 - 53 96 53
Telex: 5-24 845 tipat
cable: Germaniapatent München
27. November 1981

DE 1701

Canon Kabushiki Kaisha
Tokyo, Japan
und
Copyer Kabushiki Kaisha
Tokyo, Japan

Lichtempfindliches Element für elektrofotografische
Zwecke

Die Erfindung betrifft elektrofotografische, fotoempfindliche Elemente und insbesondere fotoempfindliche Elemente für elektrofotografische Zwecke mit einer fotoempfindlichen Schicht, die ein neues, organisches, fotoleitfähiges Material, nämlich eine Verbindung mit einer Hydrazongruppe (nachstehend kurz Hydrazonverbindung genannt) oder eine Verbindung mit einer Ketazingruppe (nachstehend kurz Ketazinverbindung genannt) enthält.

Seit langem sind anorganische, fotoleitfähige Materialien, beispielsweise Selen, Cadmiumsulfid, Zinkoxid und so weiter bekannt, die als fotoleitfähige Materialien für elektrofotografische, fotoempfindliche Elemente verwendet werden. Diese fotoempfindlichen Materialien weisen

1 zwar viele Vorteile auf, die beispielsweise darin beste-
hen, daß sie an einem dunklen Ort auf geeignete Potentia-
le aufgeladen werden können, daß die Ladung an einem
dunklen Ort in geringem Maße abgegeben wird und daß die
5 Ladung durch Belichtung schnell abgeleitet bzw. abgegeben
werden kann, jedoch haben sie auch zahlreiche Nachteile.
Im Falle von fotoempfindlichen Elementen des Selen-Typs
schreitet die Kristallisation des fotoempfindlichen Mate-
rials unter dem Einfluß der Umgebungsbedingungen, wie
10 Temperatur, Feuchtigkeit, Staub und Druck leicht voran,
und zwar besonders merklich, wenn die Umgebungstemperatur
40°C überschreitet, was zu einer Erniedrigung der Lade-
fähigkeit und zu weißen Flecken auf dem Bild führt. Bei
15 Einsatz dieser fotoempfindlichen Elementen und fotoemp-
findlichen Elementen vom Cadmiumsulfid-Typ kann eine
stabile Empfindlichkeit und Haltbarkeit im wiederholten
Betrieb unter Bedingungen hoher Feuchte nicht erhalten
werden. Im Falle von fotoempfindlichen Elementen des
20 Zinkoxidtyps, die zur Sensibilisierung ein Sensibilisie-
rungspigment benötigen, wobei Bengalrosa ein typisches
sensibilisierendes Pigment ist, können stabile Bilder
über eine lange Zeitdauer nicht erhalten werden,
da das sensibilisierende Pigment dazu neigt, die durch
25 Koronaladung erfolgte Aufladung zu verschlechtern und
bei Belichtung ein Ausbleichen zu verursachen.

Andererseits sind verschiedene Arten von organischen
30 fotoleitfähigen Polymeren bekannt geworden, von denen
das erste Polyvinylcarbazol war. Obwohl diese Polymeren
im Vergleich mit den anorganischen, fotoleitfähigen Mate-
rialien im Hinblick auf die Filmbildungseigenschaft,
geringes Gewicht und in einigen anderen Punkten verbes-
35 sert sind, haben sie bisher in der Praxis keine Anwendung

- 1 gefunden, weil sie noch unbefriedigende Filmbildungseigenschaften besitzen und den anorganischen, fotoleitfähigen Materialien, im Hinblick auf Empfindlichkeit, Haltbarkeit und Stabilität gegenüber Änderungen der Umgebungsbedingungen unterlegen sind.
- 5

Daneben sind die folgenden, niedermolekularen organischen fotoleitfähigen Materialien beschrieben worden.

- 10 1-Phenyl-3-(p-diethylaminostyryl)-5-(p-diethylaminophenyl)pyrazolin (US-PS 3 837 851), Hydrazone (US-PS 4 150 987), 9-Styrylanthracene (Jap. Offenlegungsschrift Nr. 94828/1976 und 94829/1976), 4-Chlorooxazole (Jap. Offenlegungsschrift Nr. 53278/1980), 2-Aza-g-fluorenone (Jap. Offenlegungsschrift Nr. 71236/1973), Bis(p-dialkylamino-styryl)phenyle (Jap. Offenlegungsschrift Nr. 31773/1975), 2,6-Bisstyryl-pyridine (Jap. Offenlegungsschrift Nr. 94828/1976), Spiro-pyrazoline (Jap. Offenlegungsschrift Nr. 112637/1979), N-(p-Dialkylaminophenyl)carbazole (Jap. Offenlegungsschrift Nr. 119925/1979), 2,5-Bis(p-dialkylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazole (Jap. Offenlegungsschrift Nr. 121742/1979), Bis(p-dialkyl-aminophenyl)alkane (Jap. Offenlegungsschrift Nr. 17105/1980), und Bis(p-dialkylaminophenyl)-chinolinoalkane (Jap. Offenlegungsschrift Nr. 108667/1980).
- 15
- 20
- 25

- 30 Unter Verwendung geeigneter Bindemittel kann die mangelnde Filmbildungseigenschaft dieser niedermolekularen, organischen, fotoleitfähigen Materialien behoben werden, was ein Problem bei den organischen, fotoleitfähigen Polymeren darstellt. Jedoch sind die niedermolekularen, organischen, fotoleitfähigen Materialien im Hinblick auf die Empfindlichkeit noch unbefriedigend.

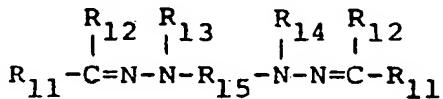
1. Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines neuen, elektrofotografischen, fotoempfindlichen Elementes, mit einem neuen, organischen, fotoleitfähigen Material, das die vorstehend aufgeführten Nachteile nicht besitzt.

5 5 Gemäß eines weiteren Aspektes der Erfindung soll eine geeignete Ladungs-transportierende Verbindung für die Verwendung in fotoempfindlichen Schichten mit einem Schichtaufbau vorgesehen werden, der eine Ladungserzeugungsschicht und eine Ladungstransportschicht umfaßt.

10

Gegenstand der Erfindung ist ein fotoempfindliches Element für elektrofotografische Zwecke, das durch eine Schicht gekennzeichnet ist, die wenigstens eine Hydrazonverbindung der folgenden Formel (1) oder wenigstens eine Ketazinverbindung der Formel (2) enthält:

15 Formel (1)

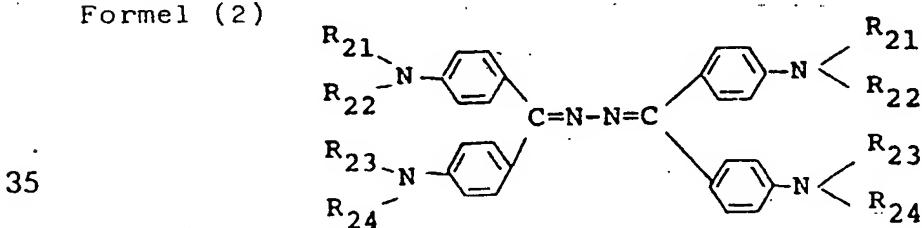


20

worin R_{11} und R_{12} unabhängig voneinander Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes Aryl oder einen substituierten oder unsubstituierten heterocyclischen Rest bedeuten, R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes Aralkyl, substituiertes oder unsubstituiertes Aryl oder einen substituierten oder unsubstituierten heterocyclischen Rest bedeuten und R_{15} einen

25 zweiseitigen, organischen Rest darstellt;

30 Formel (2)

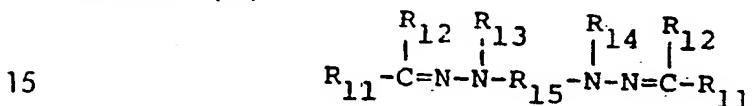


1 worin R_{21} , R_{22} , R_{23} und R_{24} unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl, substituiertes oder unsubstituiertes Aralkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Aryl bedeuten oder R_{21} und R_{22} zusammen mit dem Stickstoffatom, das sie verbindet, einen cyclischen Aminorest darstellen und R_{23} und R_{24} zusammen mit dem Stickstoffatom das sie verbindet, einen cyclischen Aminorest darstellen.

5

10 Die erfindungsgemäß verwendeten spezifischen Hydrazon- und Ketazinverbindungen können durch die folgenden Formeln (1) bzw. (2) dargestellt werden.

Formel (1)



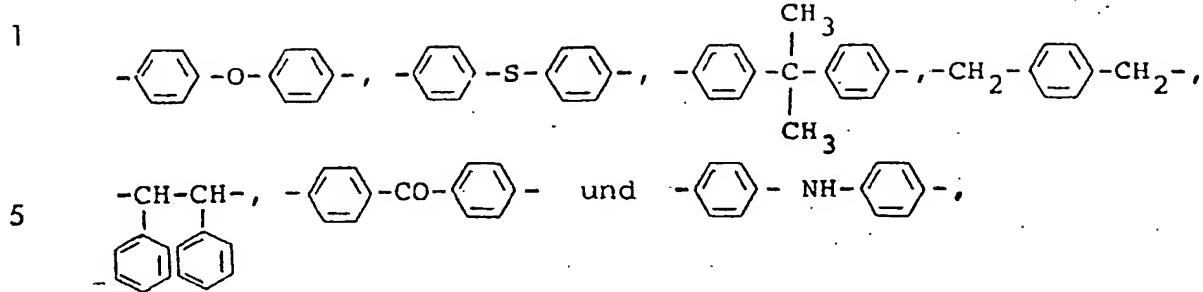
In der Formel bedeuten R_{11} und R_{12} unabhängig voneinander Wasserstoff, Aryl (beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Anthryl usw.) oder einen heterocyclischen Rest (einen einwertigen heterocyclischen Rest, der von beispielsweise Pyridin, Chinolin, Carbazol, Phenothiazin, Phenoxazin usw. abgeleitet ist), wobei das Aryl und der heterocyclische Rest auch Substituenten aufweisen können. Das Aryl ist bevorzugt durch eine disubstituierte Aminogruppe, (z.B. Dialkylamino wie Dimethylamino; Diethylamino, Dipropylamino und Dibutylamino, oder Diarylamino, wie Dibenzylamino, Diphenethylamino, Ditolylamino und Dicyllylamino) und eine cyclische Gruppe (z.B. Morpholino, Pyrrolidino und Piperidino), oder eine Alkoxygruppe, (z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy und Butoxy), insbesondere in 4-Stellung substituiert, wenn das Aryl, Phenyl oder Naphthyl ist. Alternativ kann das Aryl und der heterocyclische Rest durch Alkyl, (z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl,

1 n-Butyl, t-Butyl, n-Amyl und t-Amyl) oder Halogen, (z.B. Chlor, Brom oder Jod) sein.

5 R_{13} und R_{14} bedeuten unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl,(z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek-Butyl, t-Butyl, n-Amyl, t-Amyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, t-Octyl, 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl, 2-Chlorethyl, 3-Chlorpropyl, 2-Methoxyethyl und 3-Methoxypropyl) substituiertes oder unsubstituiertes Aralkyl,(z.B. Benzyl, Phenethyl, Chlorbenzyl, Dichlorbenzyl, Methoxybenzyl, α -Naphthylmethyl und β -Naphthylmethyl), substituiertes oder unsubstituiertes Aryl,(z.B. Phenyl, Tollyl, Xylyl, Diphenyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlorphenyl,

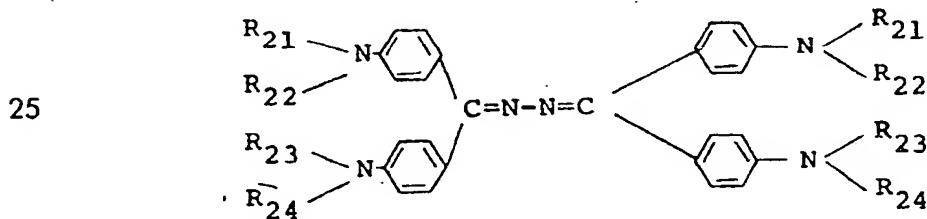
10 15 Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Cyanophenyl, α -Naphthyl und β -Naphthyl)oder einen substituierten oder unsubstituierten heterocyclischen Rest (einwertiger, heterocyclicscher Rest, abgeleitet von Pyridin, Chinolin, Carbazol, Phenothiazin, Phenoxyazin usw., der durch Alkyl, bei spielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Amyl und dergleichen, Halogen, etwa Chlor, Brom und dergleichen Alkoxy, etwa Methoxy, Eethoxy, Propoxy, Butoxy und dergleichen, Cyano und dergleichen substituiert sein kann).

25 30 R_{15} bedeutet einen zweiwertigen organischen Rest einschließlich zweiwertige Kohlenwasserstoffreste, beispielsweise Alkylene, etwa Methylen, Ethylen, Propylen und Butylen, und Arylene, wie Phenyl, Naphthylen und Biphenylene; zweiwertige heterocyclische Reste, die von Pyridin, Chinolin, Carbazol, Phenothiazin, und Phenoxyazin abgeleitet sind und die folgenden Reste:



Diese zweiwertigen organischen Reste können durch Alkyl
(z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Amyl und Octyl, Halogen, (z.B. Chlor, Brom oder Jod) Alkoxy, wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy und Butoxy) Nitro, Cyano, substituiertes
Amino, (z.B. Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino, Dibutylamino, Dibenzylamino und Diphenylamino) Acylamino, (z.B. Acetylamino, Propionylamino, Butyrylamino, Benzoyl-
amino und Toluoylarnino) Hydroxyl, Carboxyl und Sulfo
substituiert sein.

Formel (2)



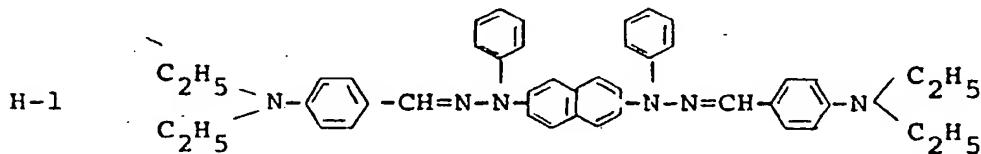
30 In der Formel bedeuten R_{21} , R_{22} , R_{23} und R_{24} unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes Alkyl, etwa Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Amyl und Octyl, Aralkyl, wie Benzyl und Phenethyl, oder Aryl, wie Phenyl Tollyl, Xylyl, α -Naphthyl und β -Naphthyl. Die Kombination von R_{21} und R_{22} zusammen mit dem Stickstoffatom, das sie verbindet, und die Kombination von R_{23} und R_{24}

35

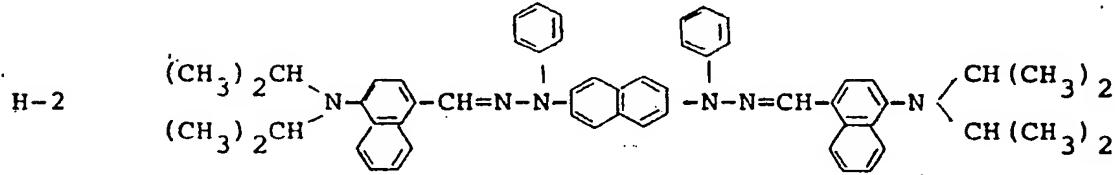
1 zusammen mit dem Stickstoffatom, das sie verbindet, kön-
 nen jeweils eine cyclische Aminogruppe, beispielsweise
 5 eine Morpholino-, Pyrrolidino-, Piperidinogruppe oder
 ähnliche Gruppen bilden. Das Alkyl, Aralkyl, Aryl und
 10 die cyclische Aminogruppe können auch durch Alkoxy,(wie
 Methoxy, Ethoxy, Propoxy und Butoxy) Dialkylamino,(z.B.
 Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino und Dibutyl-
 amino) Diaralkylamino,(z.B. Dibenzylamino und Diphen-
 ethylamino) Diarylamino,(z.B. Diphenylamino, Ditolyli-
 15 no und Dicyanamino) oder Halogen,(z.B. Chlor, Brom oder
 Jod)substituiert sein. Ferner kann das Aralkyl und die
 cyclische Aminogruppe auch durch Alkyl, beispielsweise
 Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl substituiert
 20 sein.

Beispiele der durch die vorstehend aufgeführte Formel
 (1) dargestellten Hydrazonverbindungen werden nachstehend
 25 aufgeführt.

20

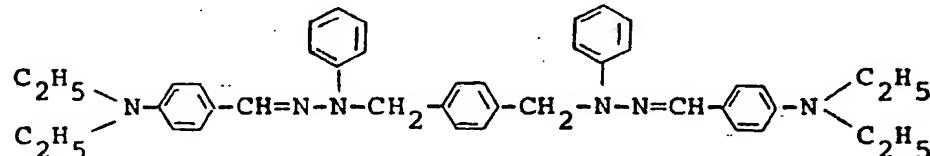


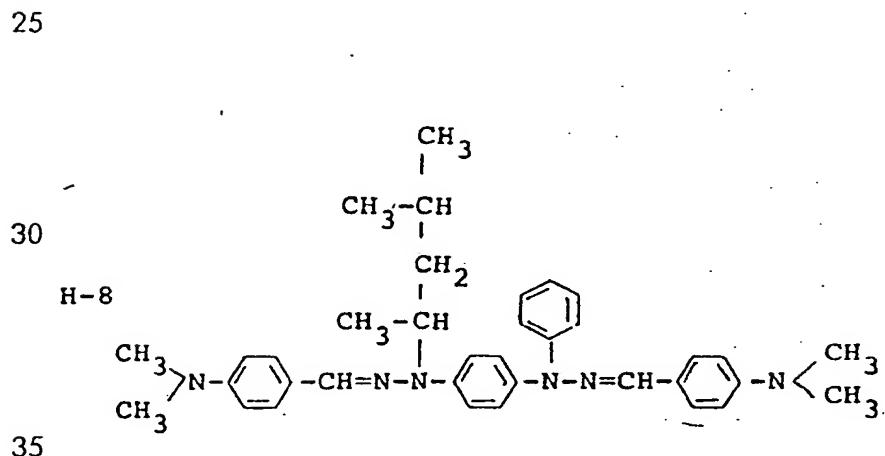
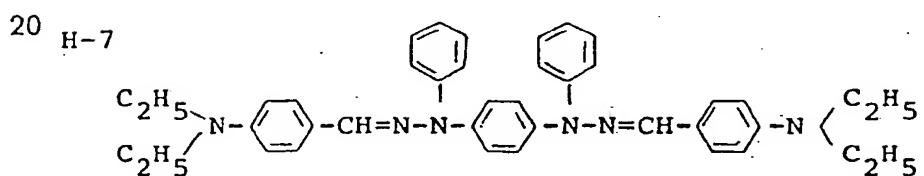
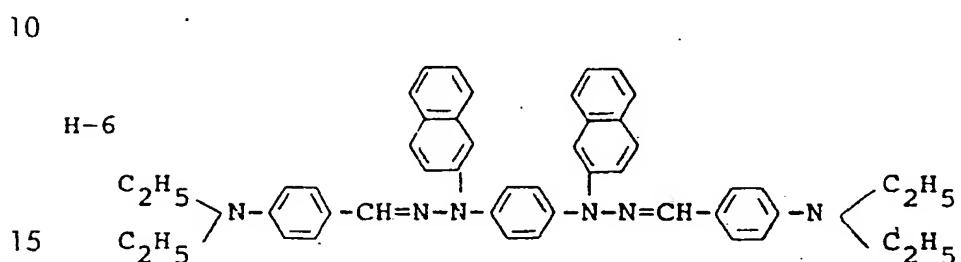
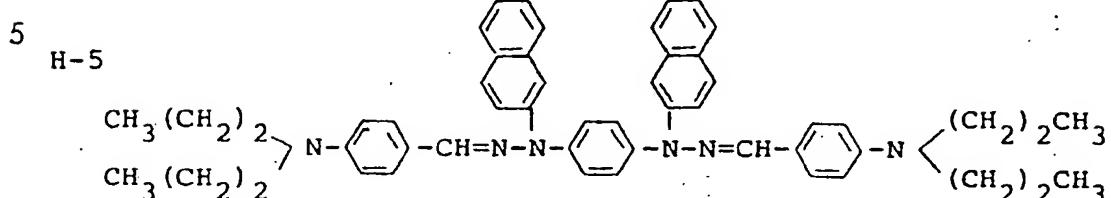
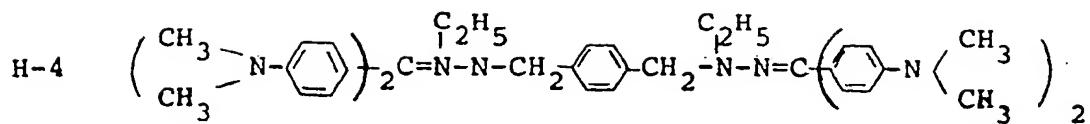
25



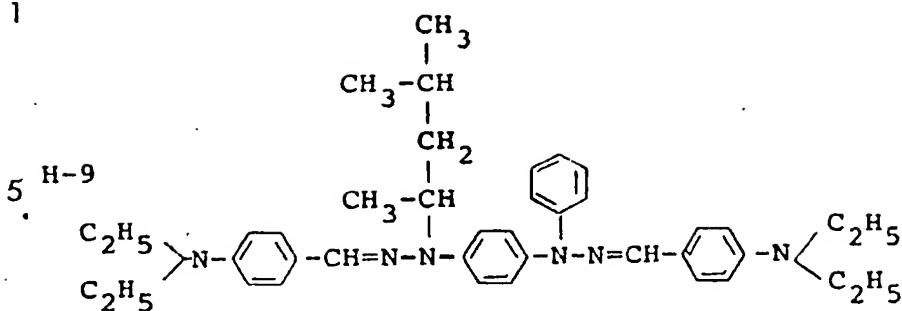
30

35 H-3

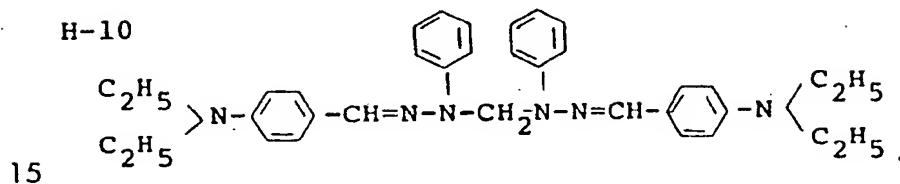




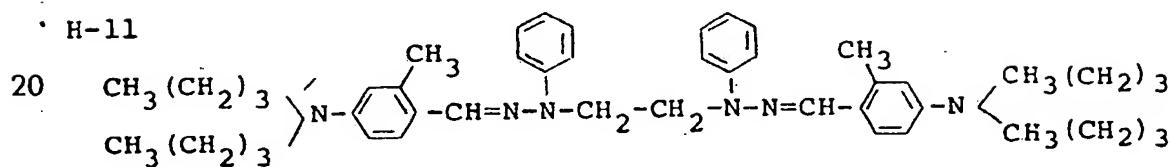
1



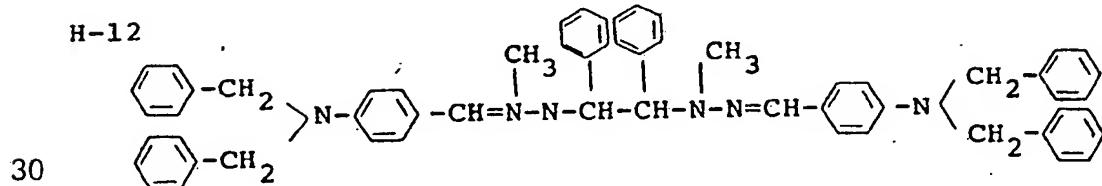
10



15



25



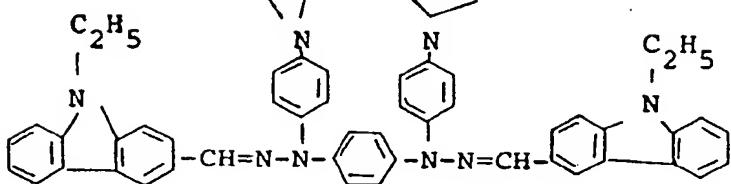
30

35

1

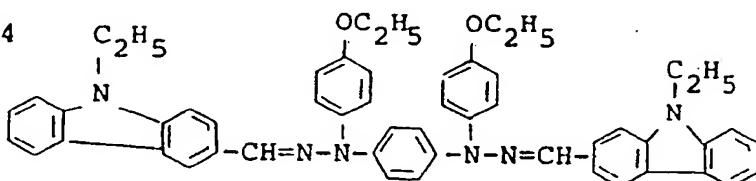
H-13 C_2H_5 C_2H_5 C_2H_5 C_2H_5

5



10

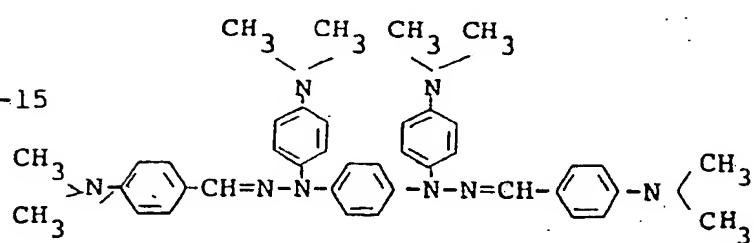
H-14



15

20

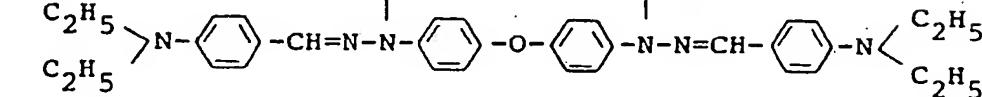
H-15



25

H-16

30



35

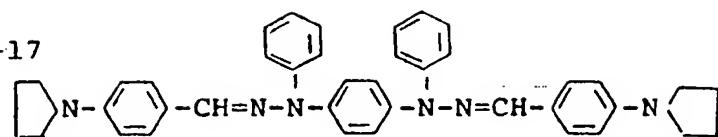
3147118

-21-

DE 1701

1

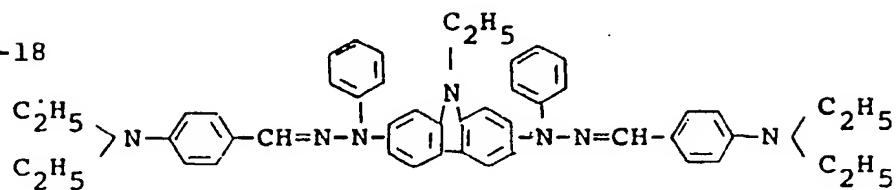
H-17



5

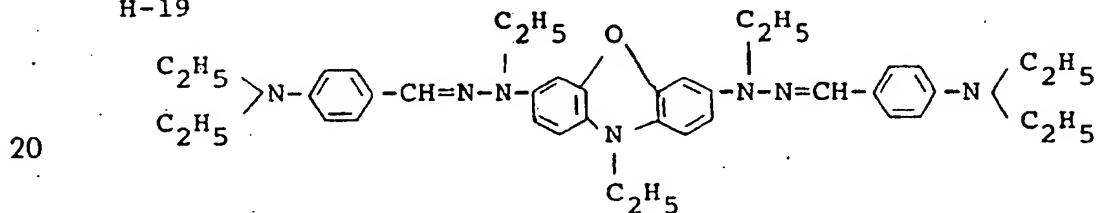
10

H-18



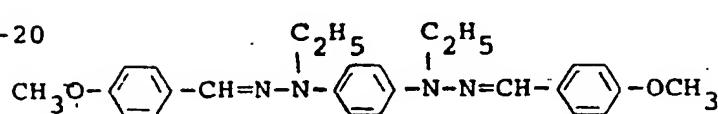
15

H-19



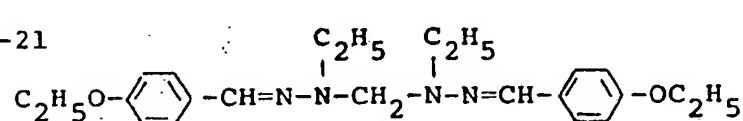
25

H-20



30

H-21

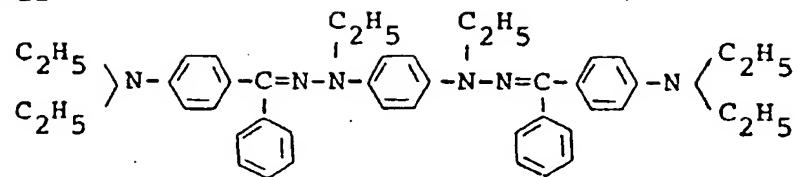


35

1

H-22

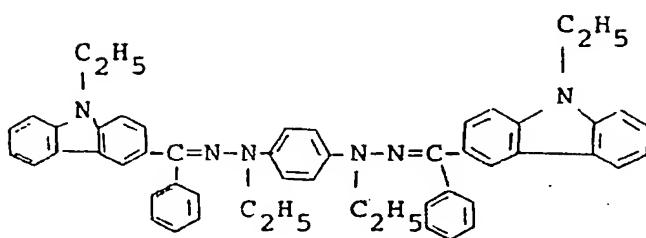
5



15

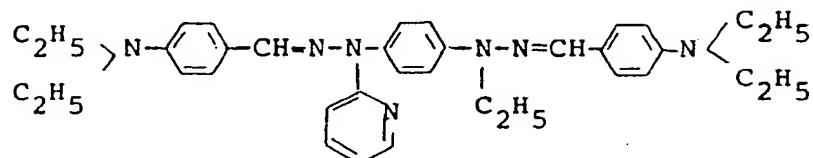
H-23

10



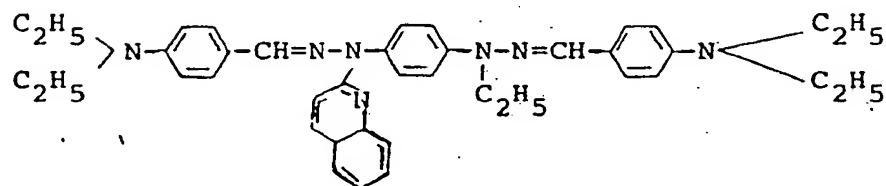
H-24

20



H-25

25



30

Diese Verbindungen können allein oder in Kombination mit anderen verwendet werden. Beispiele der durch die vorstehend erwähnte Formel (2) dargestellten Ketazinverbindungen sind nachstehend aufgeführt:

35

Verbindung Nr.

3147118

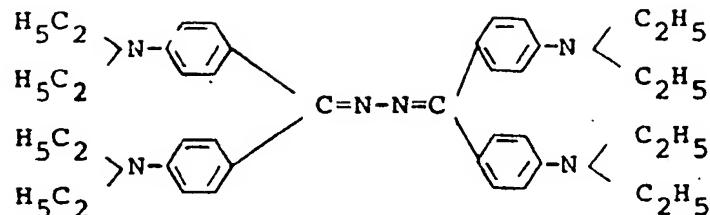
-23-

DE 1701

1

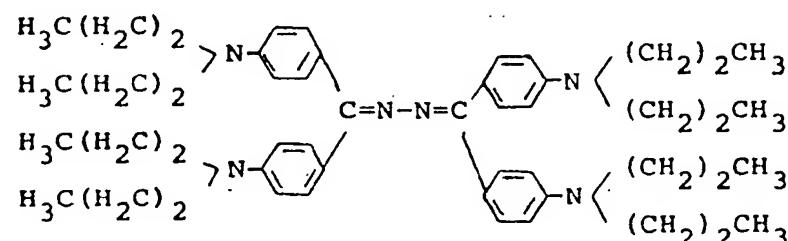
K-1

5



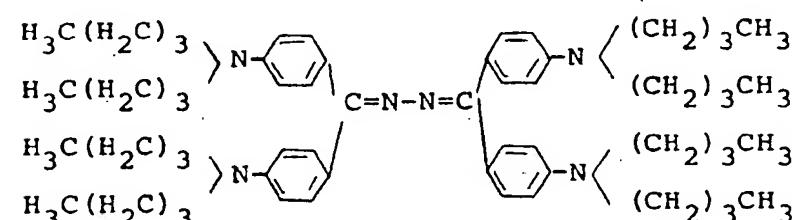
10

K-2



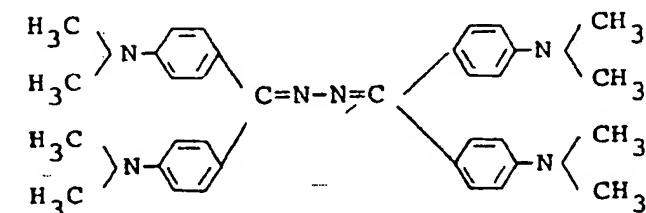
20

K-3



25

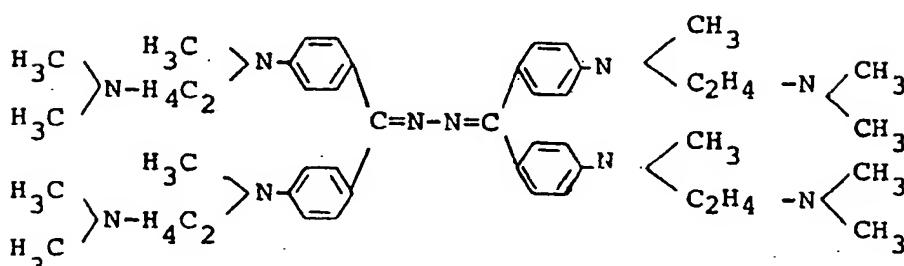
K-4

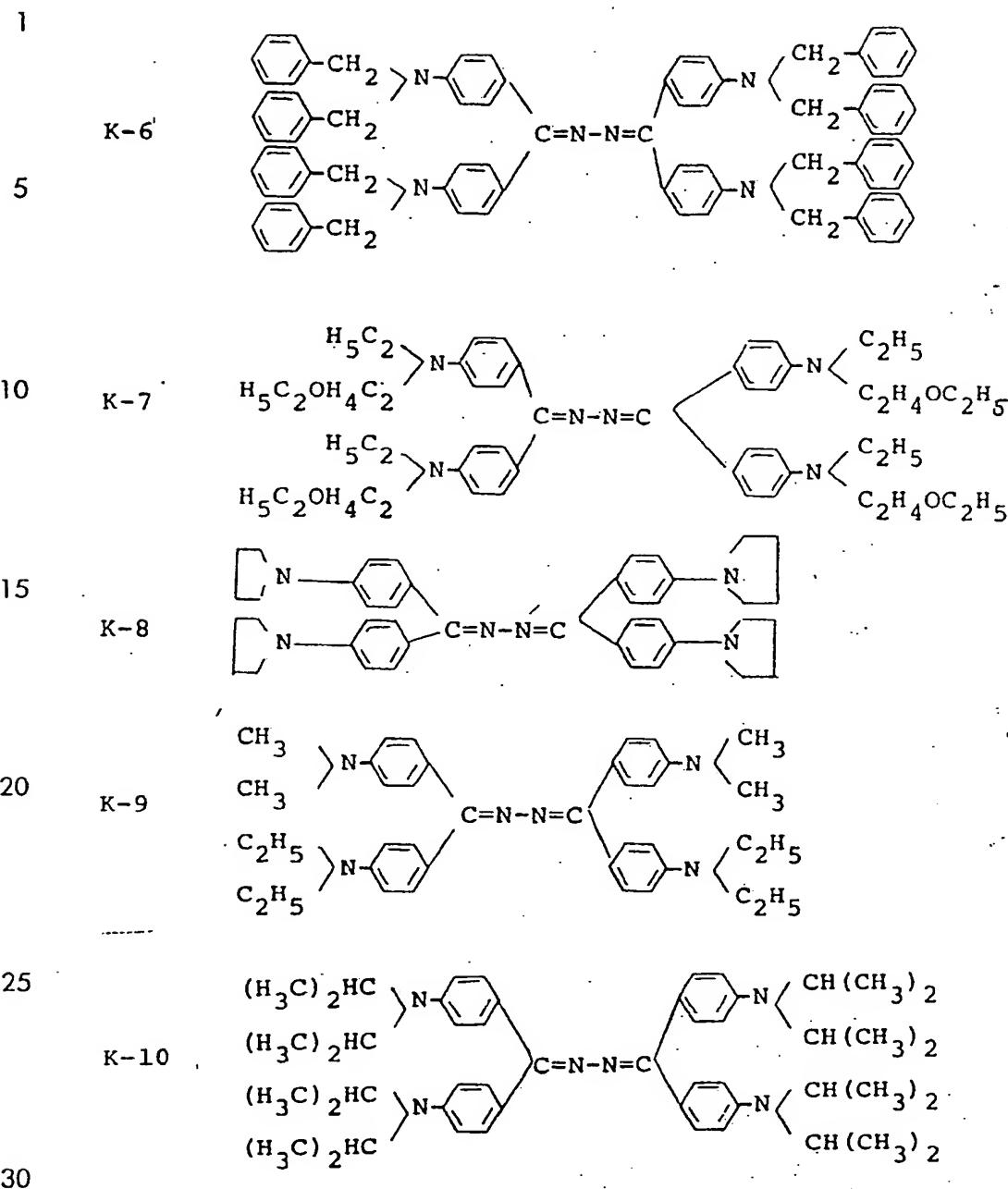


30

K-5

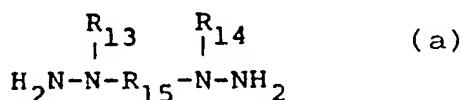
35





1 Diese Verbindungen können alleine oder in Kombination mit anderen verwendet werden.

5 Die durch die Formel (1) dargestellten Hydrazonverbindungen können in üblicher Weise synthetisiert werden, indem man ein Hydrazin der Formel



10

(worin R_{13} , R_{14} und R_{15} die vorstehend definierte Bedeutung besitzen) mit einer Carboxylverbindung der Formel

15



umgesetzt (worin R_{11} und R_{12} die vorstehend definierte Bedeutung besitzen).

25

Synthesebeispiel 1

Synthese der Hydrazonverbindung Nr. H-1

30

Eine Mischung von 10,89 g (0,032 Mol) einer Hydrazinverbindung der Formel (a), worin R_{13} und R_{14} jeweils Phenyl bedeuten und R_{15} 2,7-Naphthylen ist, 11,35 g (0,064 Mol) einer Carbonylverbindung der Formel (b), worin R_{11} p-Diethylaminophenyl und R_{12} Wasserstoff ist, 100 ml Ethanol

35

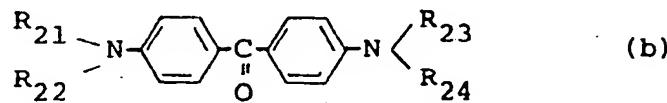
1 und 100 ml Essigsäure wurde eine Stunde lang zur Durchführung der Reaktion gerührt. Die resultierende Lösung wurde in Wasser gegossen und der resultierende Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Dieser Kuchen
 5 wurde aus Methylmethylethylketon umkristallisiert; es wurden 6,33 g gelbe Kristalle erhalten (Schmelzpunkt 147,5 - 150,0°C, Ausbeute 30 %).

10 Elementaranalyse

| | berechnet für C ₄₄ H ₄₆ N ₆ | gefunden |
|---|--|----------|
| C | 80.19% | 80.17% |
| H | 7.05% | 7.06% |
| N | 12.76% | 12.77% |

20 In gleicher Weise können andere erfindungsgemäß verwendbare Hydrazonverbindungen synthetisiert werden.

25 Die durch die Formel (2) dargestellten Ketazinverbindungen können in üblicher Weise synthetisiert werden, indem man Hydrazin mit einer Ketonverbindung der Formel



30

umgesetzt (worin R₂₁, R₂₂, R₂₃ und R₂₄ die vorstehend definierten Bedeutungen besitzen).

35

Ein Herstellungsbeispiel für die Synthese einer erfindungsgemäß verwendbaren Ketazinverbindung wird nachstehend erläutert.

1

Synthesebeispiel 2

Synthese der Ketazinverbindung Nr. K-1

5 In einen 100 ml Dreihalskolben wurden 10,38 g (0,032 Mol) 4,4'-Bis(diethylamino)benzophenon, 15 ml Essigsäure und 1 g (0,016 Mol) Hydrazinhydrat (80 %) eingesetzt, und die Reaktion wurde bei 115°C eine Stunde lang durchgeführt. Die resultierende Flüssigkeit wurde abgekühlt und in Methanol gegossen. Der resultierende Niederschlag wurde filtriert und mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Methylethyketon umkristallisiert, wobei 2,48 g orange gefärbte Kristalle erhalten wurden (Schmelzpunkt 15 207-209°C, Ausbeute, bezogen auf das Keton: 24,0 %).

Elementaranalyse:

| 20 | berechnet für | $C_{42}H_{56}N_6$ | gefunden |
|----|---------------|-------------------|----------|
| | | | |
| C | 78.20% | 78.16% | |
| H | 8.77% | 8.79% | |
| N | 13.03% | 13.05% | |

25 In gleicher Weise können andere erfindungsgemäß verwendbare Ketazinverbindungen synthetisiert werden.

30 Die Hydrazon- und Ketazinverbindungen, die durch die Formeln (1) bzw. (2) dargestellt werden, können in irgendeinem Typ von elektrofotografischen, fotoempfindlichen Elementen, bei denen organische, fotoleitfähige

1 Materialien eingesetzt werden, angewendet werden. Von diesen fotoempfindlichen Elementen werden die folgenden Typen bevorzugt:

5 1) Lichtempfindliche Elemente, bei denen durch Kombination einer Elektronen abgebenden Substanz und einer Elektronen aufnehmenden Substanz ein Charge-Transfer-Komplex gebildet wird;

10 2) Lichtempfindliche Elemente, bei denen ein organisches, fotoleitfähiges Material durch Zugabe eines Farbstoffs sensibilisiert wird;

15 3) Lichtempfindliche Elemente, bei denen ein Pigment in einer Löchermatrix dispergiert ist;

20 4) Lichtempfindliche Elemente, bei denen die Funktionen einer Ladungserzeugungsschicht und einer Ladungstransportschicht zugewiesen werden;

25 5) Lichtempfindliche Elemente, bei denen als Hauptkomponenten der fotoleitfähigen Schicht ein organisches, fotoleitfähiges Material und ein cokristalliner Farbstoff-Harz-Komplex eingesetzt werden, und

30 6) Lichtempfindliche Elemente, die einen Charge-Transfer-Komplex enthalten, dem ein organisches und ein anorganisches Ladungserzeugungsmaterial zugesetzt worden ist.

Die Typen 3) bis 6) werden besonders bevorzugt. Wenn die erfindungsgemäß eingesetzten Hydrazonverbindungen der Formel (1) oder Ketazinverbindungen der Formel (2) bei lichtempfindlichen Elementen des Typs 4) angewandt werden, d.h., wenn sie als Ladungstransportmaterial in

1 den Ladungstransportschichten von lichtempfindlichen Elementen vom Typ 4) eingesetzt werden, worin die Funktionen der Ladungserzeugungsschicht zugewiesen werden, hat das resultierende fotoempfindliche Element eine verbesserte Empfindlichkeit und ein niedrigeres Restpotential. Dies beruht darauf, daß die erwähnten Hydrazon- oder Ketazinverbindungen dazu befähigt sind, die in der Ladungserzeugungsschicht erzeugten Ladungen in wirksamer Weise zu transportieren, wenn die Schicht, die die erwähnte Hydrazon- oder Ketazinverbindung enthält, in Beührung mit der Ladungserzeugungsschicht ausgebildet wird bzw. so ausgelegt wird, daß sie die Ladungserzeugungsschicht berührt. In diesem Falle kann der Empfindlichkeitsabfall und der Anstieg des Restpotentials beim wiederholten Betrieb auf ein praktisch vernachlässigbares Ausmaß unterdrückt werden. Demgemäß werden die fotoempfindlichen Elemente vom Typ 4) nachstehend im Detail beschrieben.

20 Ein Schichtaufbau umfaßt im wesentlichen eine leitfähige Schicht, eine Ladungserzeugungsschicht und eine Ladungstransportschicht und die Ladungserzeugungsschicht kann entweder über oder unter der Ladungstransportschicht angeordnet sein. Im Falle der wiederholten Verwendung des fotografischen, fotoempfindlichen Elementes ist ein Schichtaufbau in der Reihenfolge leitfähige Schicht, Ladungserzeugungsschicht und Ladungstransportschicht bevorzugt, hauptsächlich wegen der physikalischen Festigkeit und in bestimmten Fällen wegen der Ladungshalteegenschaften. Ggf. kann eine Haft- bzw. Verklebungsschicht zwischen der leitfähigen Schicht und der Ladungserzeugungsschicht zum Zwecke der Verbesserung der Haftung 35 zwischen beiden Schichten vorgesehen werden.

- 1 Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen fotoempfindlichen Elementes ist in Fig. 1 gezeigt. Hierbei bedeutet (1) eine leitfähige Schicht, (2) eine Ladungserzeugungsschicht und (3) eine Ladungstransportschicht.
- 5 Zwischen der leitfähigen Schicht (1) und der Ladungserzeugungsschicht (2) kann eine Zwischenschicht in Form einer Verklebungsschicht vorgesehen sein.

10

Die Ladungstransportschicht wird erfindungsgemäß vorzugsweise durch Auftragen einer geeigneten Lösung einer Hydrazonverbindung der Formel (I) oder einer Ketazinverbindung der Formel (II) und eines Bindemittels in einem geeigneten Lösungsmittel und Trocknen der aufgetragenen Schicht gebildet. Beispiele für Bindemittel, die dafür eingesetzt werden können, sind Polysulfon, Acrylharze, Methacrylharze, Vinylchloridharz, Vinylacetatharz, Phenolharze, Epoxyharze, Polyester, Alkydharze, Polycarbonate, Polyurethan und Copolymeren mit zwei oder mehreren Arten von wiederholenden Einheiten dieser Harze. Insbesondere sind Polyester und Polycarbonate bevorzugt. Fotoleitfähige Polymere, beispielsweise Poly(N-vinylcarbazol), das selbst die Funktion des Ladungstransports ausübt, kann als Bindemittel eingesetzt werden.

Das Gewichtsverhältnis, in dem dieses Bindemittel mit der Ladungen-transportierenden Verbindung vermischt wird, beträgt vorzugsweise 100:10 bis 100:500. Die Dicke der Ladungstransportschicht beträgt im allgemeinen 2 bis 100 µm, vorzugsweise 5 bis 30 µm. Die Ladungstransportschicht kann durch übliche Beschichtungsmethoden gebildet werden, beispielsweise durch Beschichtung mittels eines Abstreifmessers bzw. einer Klinge, Beschichtung mit einem

1 Meyer-Stab, Sprühbeschichtung, Tauchbeschichtung, Perlbeschichtung, Schlitzdüsenauftragsbeschichtung und Vorhangbeschichtung (Curtain coating).

5. Eine Vielzahl von organischen Lösungsmitteln kann für die Beschichtungslösung zur Bildung der erfindungsgemäßen Ladungstransportschicht verwendet werden. Typische Beispiele dafür sind aromatische Kohlenwasserstoffe, etwa Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen und Chlorbenzol, Ketone wie Aceton und 2-Butanon, halogenierte, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Ethylenchlorid, cyclische oder lineare Ether wie Tetrahydrofuran und Ethylether und Mischungen dieser Lösungsmittel.

10 Die Ladungstransportschicht gemäß der Erfindung kann ebenso eine Reihe von Zusatzstoffen enthalten, beispielsweise Diphenyl, chloriertes Diphenyl, o-Terphenyl, p-Terphenyl, Dibutylphthalat, Dimethylglycolphthalat, Dioctylphthalat, Triphenylphosphat, Methylnaphthalin, Benzophe non, chloriertes Paraffin, Dilaurylthiopropionat, 3,5-Dinitrosalicylsäure, Fluorkohlenstoffe, Siliconöl, Silikonkautschuk und ferner Phenolverbindungen wie Dibutylhydroxytoluol, 2,2'-Methylen-bis-(6-t-butyl-4-methylphenol), α -Tocopherol, 2-t-Octyl-5-chlorohydrochinon, und 2,5-Di-t- α tylhydrochinon.

20 25 30 35 Als Ladungserzeugungsmaterial der Ladungserzeugungsschicht können irgendwelche Substanzen eingesetzt werden, die bei der Absorption von Licht mit einem hohen Wirkungsgrad Ladungsträger erzeugen. Bevorzugte Materialien dafür sind anorganische Substanzen etwa Selen, Selen-Tellur, Selen-Arsen, Cadmiumsulfid, amorphes Silicium und organische Substanzen,

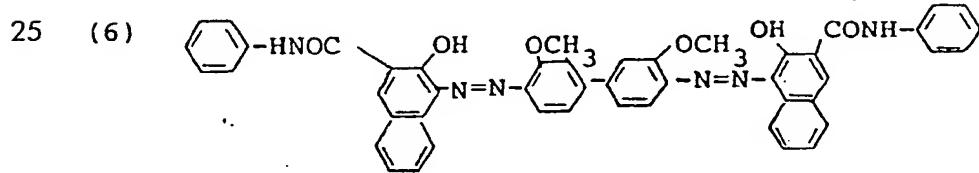
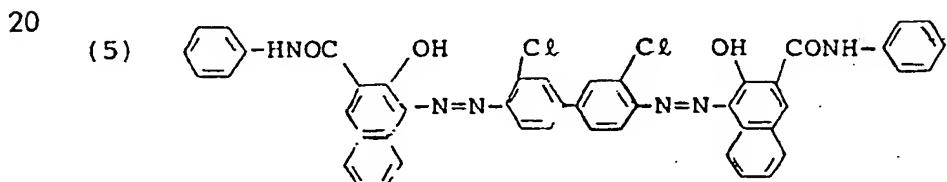
1 wie Pyrylium-Farbstoffe, Thiopyrylium-Farbstoffe, Triarylmethan-Farbstoffe, Thiazin-Farbstoffe, Cyanin-Farbstoffe, Phthalocyanin-Pigmente, Perylen-Pigmente, Indigo-Pigmente, Thioindigo-Pigmente, Chinacridon-Pigmente,
 5 Quadratsäure-Pigmente, Azo-Pigmente und polycyclische Chinon-Pigmente.

Die Stärke der Ladungserzeugungsschicht beträgt zweckmäßig
 10 bis zu 5 µm, vorzugsweise 0,05 bis 3 µm.

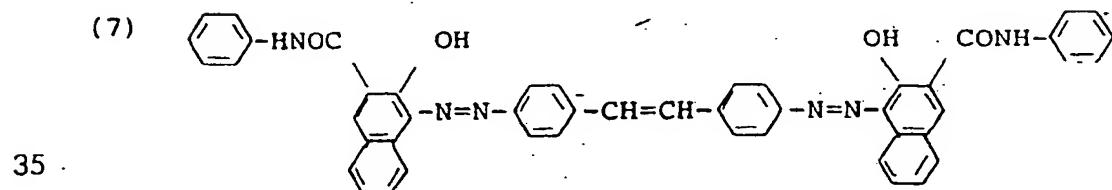
Typische Beispiele des erfindungsgemäß verwendbaren Ladungserzeugungsmaterials sind nachstehend aufgeführt.

15 Ladungserzeugungsmaterial

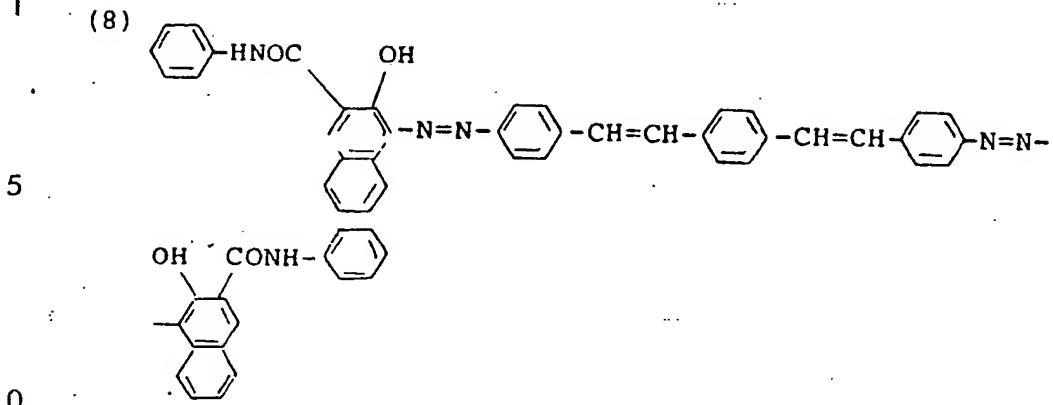
- (1) Amorphes Silicium
- (2) Selen-Tellur
- (3) Selen-Arsen
- (4) Cadmiumsulfid



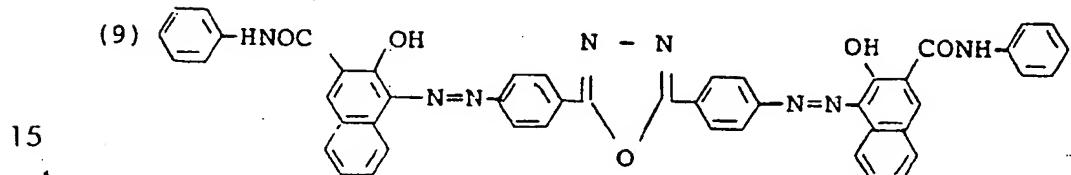
30



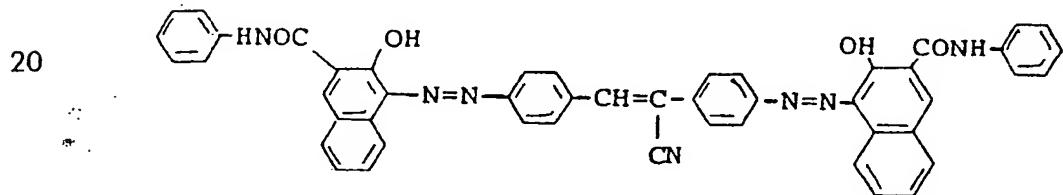
(8)



(9)

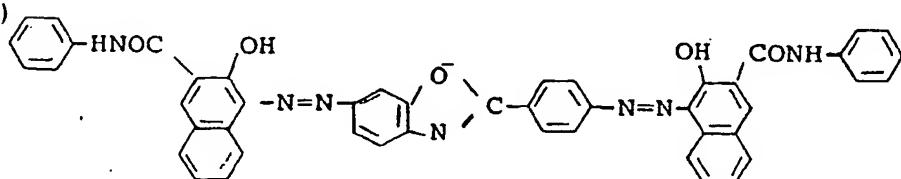


(10)



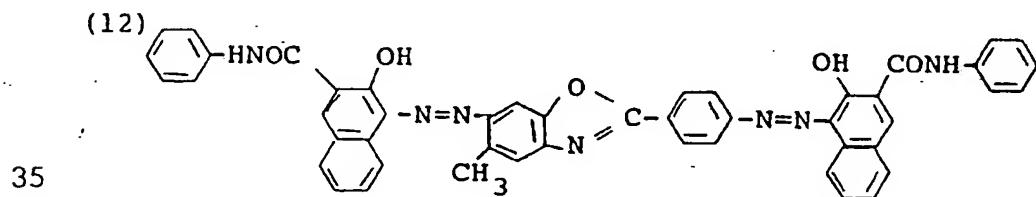
25

(11)



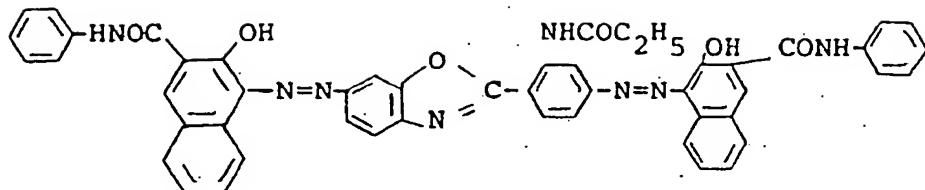
30

(12)



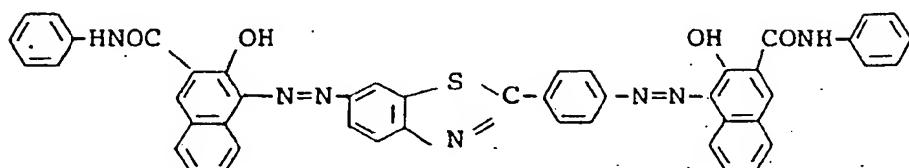
1 (13)

5



(14)

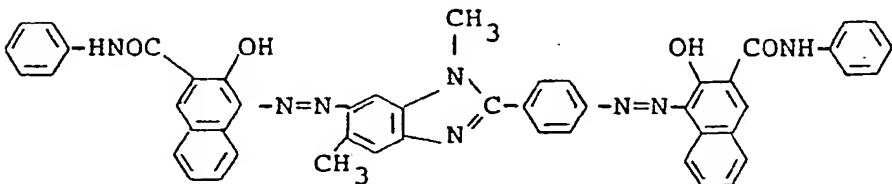
10



15

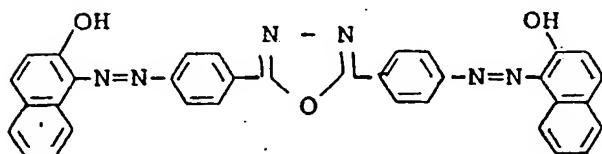
(15)

20



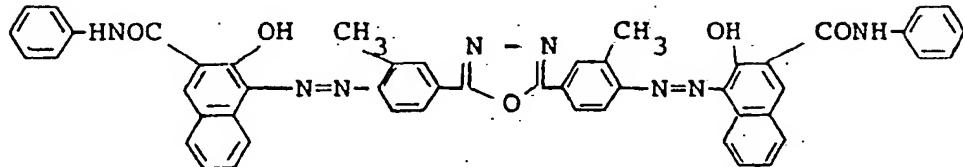
(16)

25



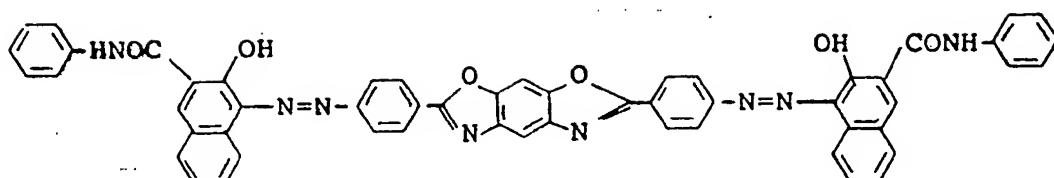
30 (17)

35



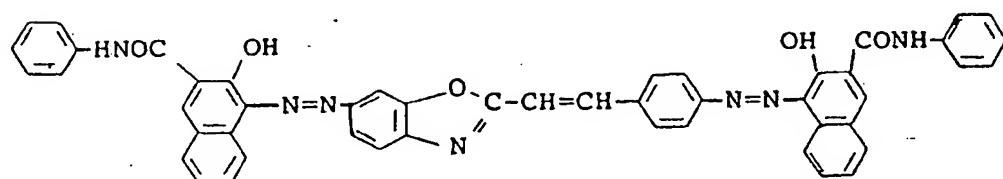
(18)

5



(19)

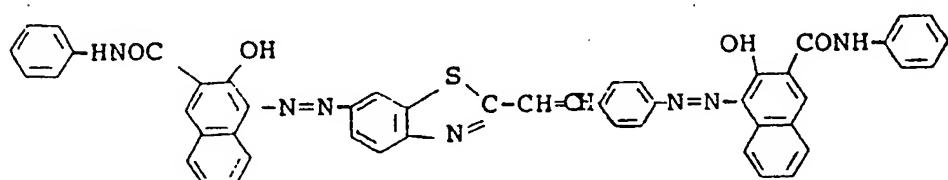
10



15

(20)

20

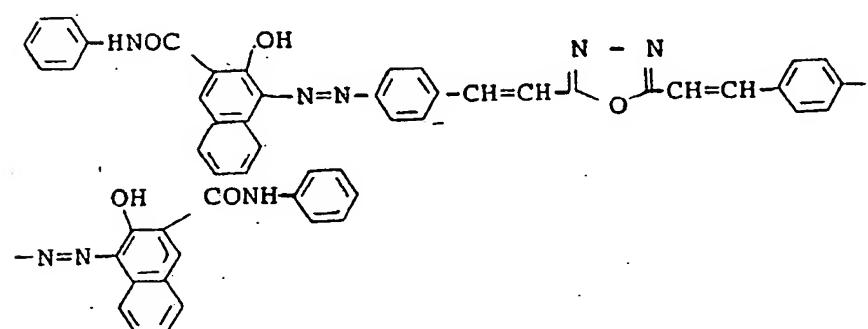


(21)

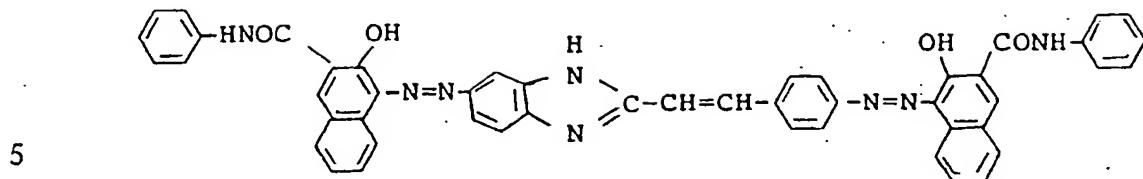
25

30

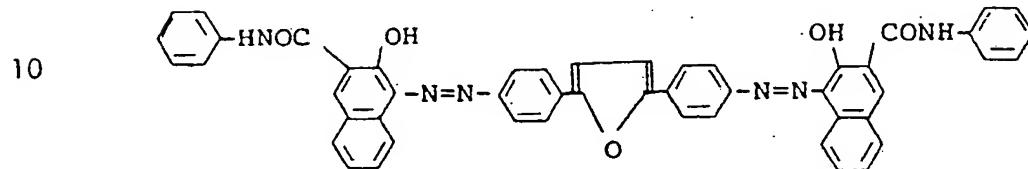
35



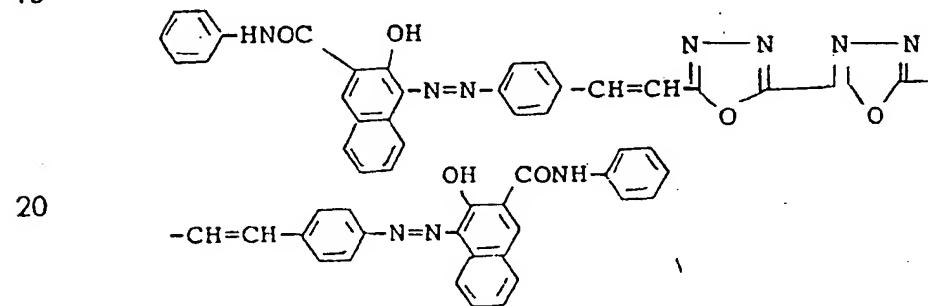
1 (22)



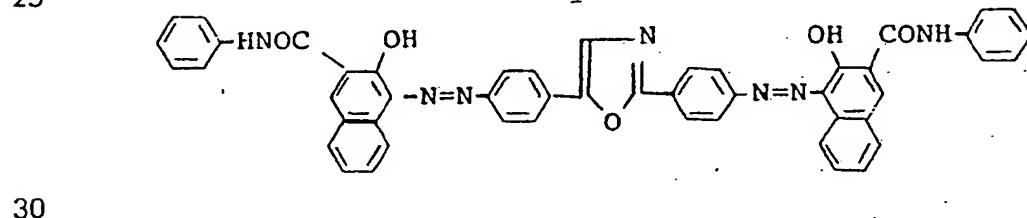
(23)



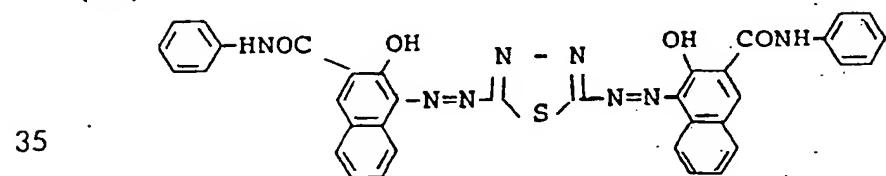
15 (24)



25 (25)



(26)

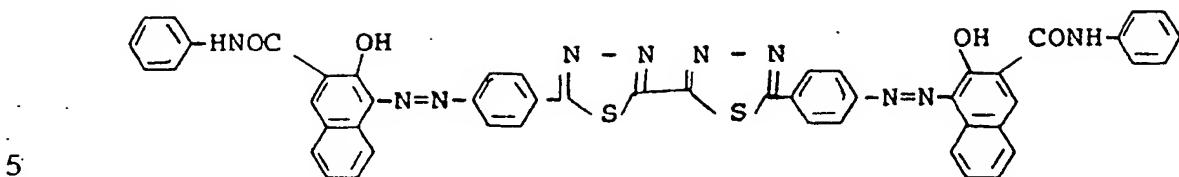


3147118

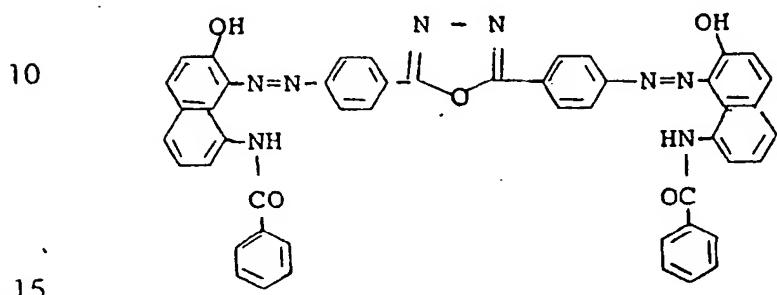
-37-

DE 1701

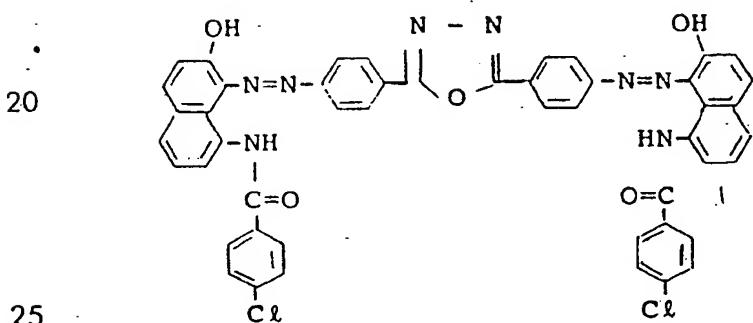
1. (27)



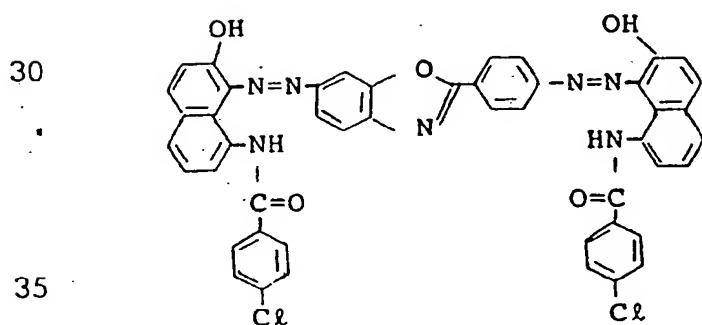
(28)



(29)



(30)

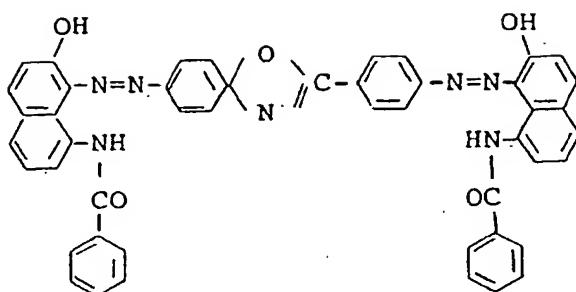


1

5

(31)

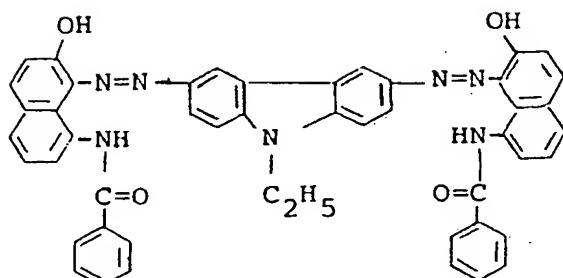
10



15

(32)

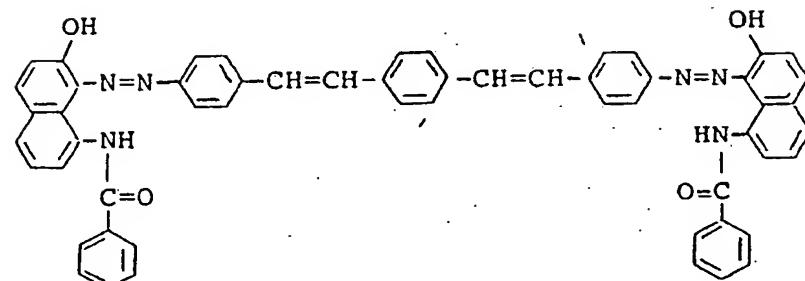
20



25

(33)

30



35

3147118

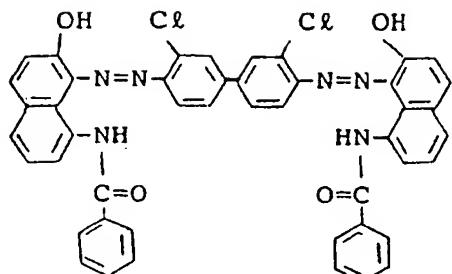
-39-

DE 1701

1

5

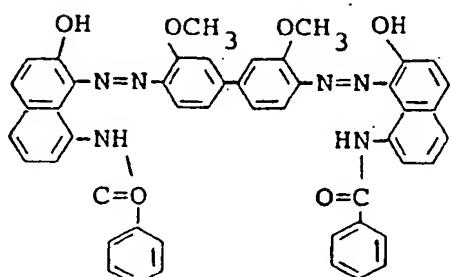
(34)



10

(35)

15

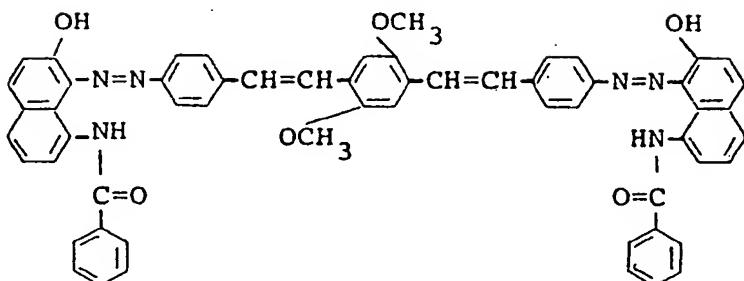


20

25

(36)

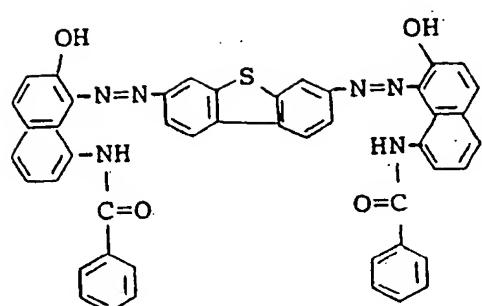
30



35

5

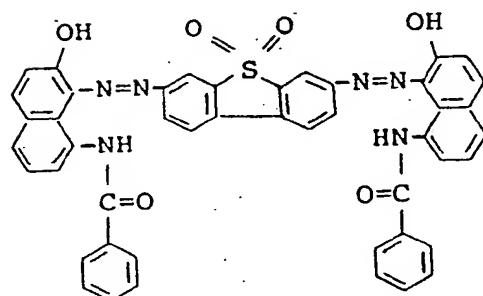
(37)



10

15

(38)

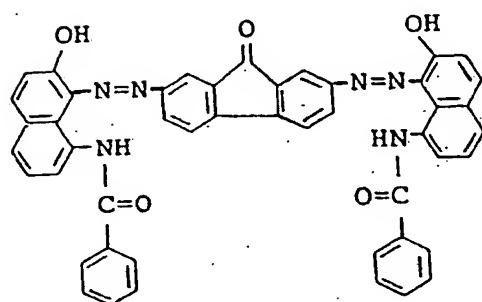


20

25

30

(39)



35

3147118

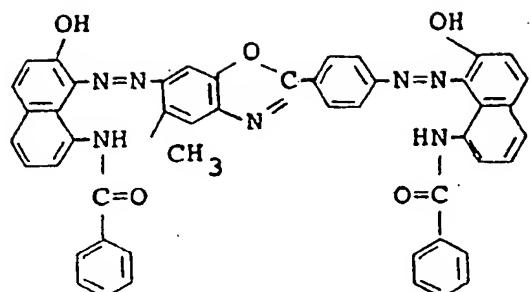
-41-

DE 1701

1

(40)

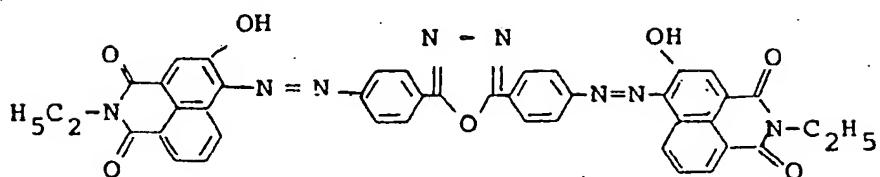
5



10

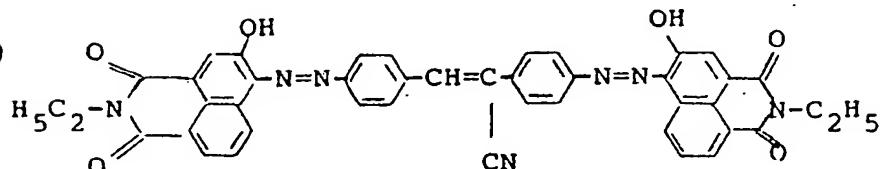
(41)

15



20

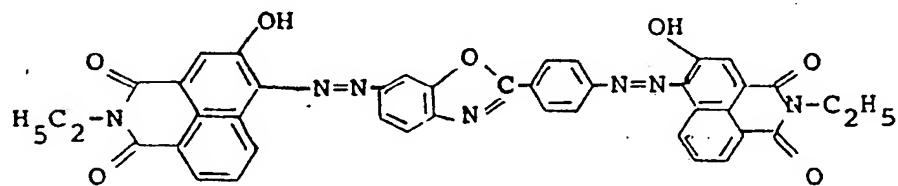
(42)



25

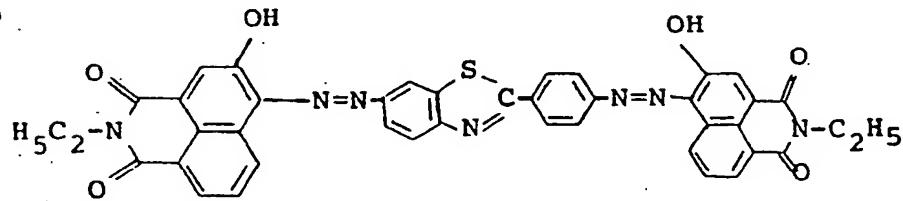
(43)

30



35

(44)



3147118

-42-

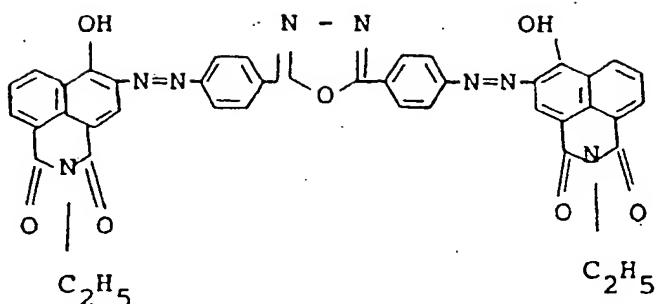
DF 1701

1

5

(45)

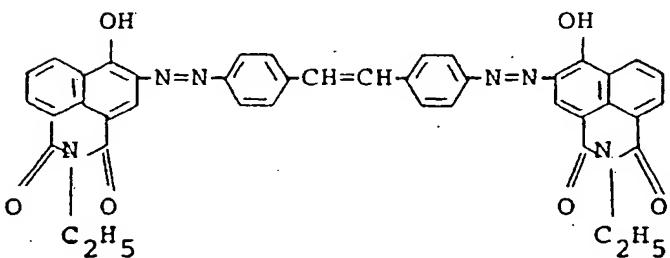
10



15

(46)

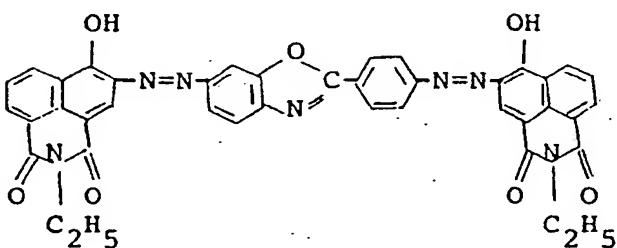
20



25

(47)

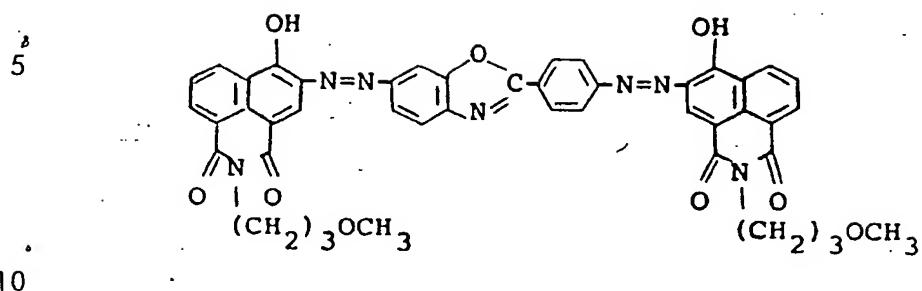
30



35

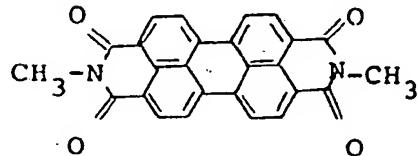
1

(48)



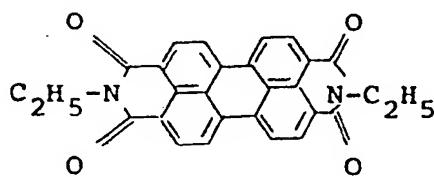
(49)

15



(50)

20



25

(51) Methin-Farbstoffe, die von Quadratsäure abgeleitet sind.

(52) Indigo-Farbstoffe (CI Nr. 78000)

(53) Thioindigo-Farbstoffe (CI Nr. 78800)

30

(54) Kupfer-Phthalocyanine

35

Diese Pigmente oder Farbstoffe können allein oder in Kombination mit anderen verwendet werden. Die Kristallformen dieser Pigmente können vom α -Typ, β -Typ oder irgendeinem anderen Typ sein, jedoch ist der β -Typ besonders bevorzugt.

1 Erfindungsgemäß kann die Bildung der Ladungserzeugungs-
schicht unter Verwendung der vorstehend erwähnten Pigmen-
te durch Vakuumaufdampfung, Zerstäuben, oder Glimmentla-
dung je nach Art der Pigmente durchgeführt werden. Je
5 nach Art des Pigmentes kann die Schicht auch gebildet
werden, indem man eine Dispersion des Pigmentes in einer
geeigneten Bindemittellösung durch ein geeignetes Be-
schichtungsverfahren aufbringt. Alternativ kann eine
10 Schicht des Pigmentes auch ohne Verwendung eines Binde-
mittels gebildet werden. Die Pigmentdispersion kann nach
bekannten Methoden unter Verwendung einer Kugelmühle,
eines Zerkleinerungsgerätes und dergleichen hergestellt
werden. Die Teilchengröße der Dispersion beträgt gewöhn-
lich bis zu 5 µm, vorzugsweise 2 µm und insbesondere
15 0,5 µm. Diese Pigmente können auch in einer Lösung auf-
gebracht werden, nachdem sie in einem Lösungsmittel vom
Amintyp, etwa Ethylen diamin, Diethylentriamin, Tetra-
ethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Diethylaminopropyl-
20 amin, N-Aminoethylpiperazin, Benzylidimethylamin, α -Me-
thylbenzylidimethylamin und Tridimethylaminomethylphenol
aufgelöst wurden. Die Beschichtung kann durch übliche
Beschichtungsmethoden, beispielsweise Beschichtung mit
25 tels einer Klinge, Beschichtung mit einem Meyer-Stab,
Sprühbeschichtung, Tauchbeschichtung, Perlbeschichtung,
Schlitzdüsenauftragsbeschichtung und Vorhangbeschichtung
(Curtain coating) erfolgen.

30 Die Dicke der Ladungserzeugungsschicht beträgt erfin-
dungsgemäß üblicherweise 5 µm oder weniger, vorzugsweise
0,01 bis 1 µm.

Zu Bindemitteln, die in einer solchen Dispersion einge-
35 setzt werden können, gehören Poly(vinylbutyral), Poly

- 1 (methylmethacrylat), Polyester, Poly(vinylidenchlorid), Polyamide, chlorierte Kautschuke, Polyvinyltoluol, Polystyrol, Poly(vinylchlorid), Ethylcellulose, Polyvinylpyridin und Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere.
- 5 Der Bindmittelgehalt in der Ladungserzeugungsschicht beträgt üblicherweise bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise 50 Gew.-%. Um die Träger in die Ladungstransportschicht, die über der Ladungserzeugungsschicht in dem erfindungsgemäß elektrofotografischen, fotoempfindlichen Element angeordnet ist, gleichförmig zu injizieren, kann die obere Deckfläche der Ladungserzeugungsschicht ggf. auf Hochglanz poliert werden.
- 10 15 Die leitfähige Schicht kann von irgendeinem Typ sein, sofern sie Leitfähigkeit besitzt.
- 20 Verschiedene herkömmliche Bindemittel können als Material für die vorstehend erwähnte Verklebungsschicht verwendet werden, einschließlich Casein, Poly(vinylalkohol), Nitrocellulose und Hydroxymethylcellulose.
- 25 Die Dicke der Verklebungsschicht beträgt gewöhnlich 0,1 bis 5 µm, vorzugsweise 0,5 bis 3 µm.
- 30 35 Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Hydrazon- und Ketazinverbindungen handelt es sich um Löcher transportierende Materialien. Wenn ein durch Laminieren einer leitfähigen Schicht, einer Ladungserzeugungsschicht und einer Ladungstransportschicht in der erwähnten Reihenfolge hergestelltes, lichtempfindliches Element angewandt wird, muß deshalb die Oberfläche der Ladungstransportschicht negativ geladen werden. Bei der bildmäßigen Belichtung des geladenen fotoempfindlichen Elements mit einem Bildmuster werden in den belichteten Bereichen Löcher, die in der

- 1 Ladungserzeugungsschicht erzeugt worden sind, der Ladungstransportschicht zugeführt bzw. in diese injiziert und diese Löcher erreichen dann die Oberfläche und neutralisieren negative Ladung, wodurch das Oberflächenpotential abgeschwächt wird, was dazu führt, daß zwischen den belichteten und den nicht belichteten Bereichen ein elektrostatischer Kontrast hervorgerufen wird.
- 5
- 10 Zum Sichtbarmachen des elektrostatischen Kontrastes oder des elektrostatischen Ladungsbildes können verschiedene übliche Entwicklungsverfahren angewandt werden.
- 15 Die erfindungsgemäß Hydrazon- und Ketazinverbindungen sind auch in anderen fotoempfindlichen Elementen als dem Typ 4) wirksam. Solche Ausführungsformen von lichtempfindlichen Elementen sind in einer Vielzahl von Patentschriften und anderen Druckschriften beschrieben worden, von denen einige nachstehend aufgeführt sind:
- 20
- (a) Lichtempfindliche Elemente, bei denen als Hauptbestandteile der fotoempfindlichen Schicht ein organisches, fotoleitfähiges Material und ein cokristalliner Komplex aus einem Farbstoff und einem Harz eingesetzt werden (US-PS 3 684 502 usw.),
- 25
- (b) lichtempfindliche Elemente, bei denen eine Pigmentdispersion in einer Löchermatrix eingesetzt wird (japanische Offenlegungsschrift 18545/1972 usw.),
- (c)
- 30
- (d) lichtempfindliche Elemente, bei denen ein durch Zugabe eines Farbstoffs sensibilisierter, organischer Fotoleiter eingesetzt wird (US-PS 3832172 usw.),
- 35
- (e) lichtempfindliche Elemente, bei denen ein durch Kombinieren einer Elektronen abgebenden Substanz und einer Elektronen anziehenden Substanz erhaltener Charge-Transfer-Komplex eingesetzt wird (japanische Offenlegungsschrift Nr. 16197/1968 usw.),

1 (e) lichtempfindliche Elemente, bei denen ein Charge-Transfer-Komplex eingesetzt wird, zu dem ein organisches oder anorganisches Ladungserzeugungsmaterial hinzugegeben worden ist (US-PS 3 775 105 usw.).

5

Die erfindungsgemäßen fotoempfindlichen Elemente für elektrofotografische Zwecke können nicht nur in elektrofotografischen Kopiervorrichtungen, sondern in einem weiten Anwendungsbereich, beispielsweise bei Laser-Druckvorrichtungen, Kathodenstrahlröhren-Druckvorrichtungen und Systemen für die elektrofotografische Herstellung von Druckplatten eingesetzt werden.

10 15 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

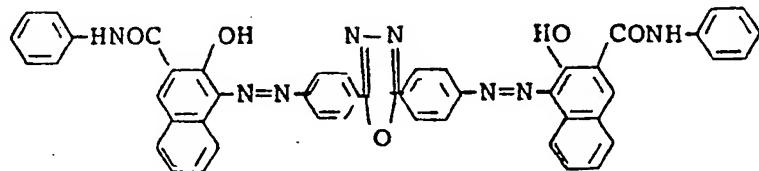
Beispiel 1

20 Eine Lösung von Casein in wässrigem Ammoniak (11,2 g Casein, 1 g 28 %iges, wässriges Ammoniak, 222 ml Wasser) wurde mittels eines Meyer-Stabes auf einer Aluminiumplatte aufgetragen und getrocknet, um eine Verklebungsschicht mit einem Flächengewicht von 1,0 g/m² zu bilden.

25

Eine Dispersion von 5 g eines Bisazopigments mit der Struktur

30



35

1 in einer Lösung von 2 g Vinylbutyralharz (Grad der Butyralumwandlung: 63 Mol %) in 95 ml Ethanol wurde auf die Haftsicht aufgebracht, um eine Ladungserzeugungsschicht mit einem Flächengewicht von $0,2 \text{ g/m}^2$ nach dem Trocknen
5 zu bilden.

Durch Auflösen von 5 g der vorstehend erwähnten Hydrazonverbindung (H-1) und 5 g eines Polycarbonats auf Bisphenol A-Basis (über die Viskosität bestimmtes mittleres
10 Molkulargewicht: etwa 30 000) in 150 ml Dichlormethan, wurde eine Lösung hergestellt, die auf die Ladungserzeugungsschicht aufgebracht und getrocknet wurde, um eine
15 Ladungstransportschicht mit einem Flächengewicht von 10 g/m^2 zu bilden.

Das auf diese Weise hergestellte elektrofotografische fotoempfindliche Element wurde in einem statischen Verfahren unter Verwendung einer elektrostatischen Kopierpapiertestmaschine (Modell SP-428, hergestellt von Kawa-
20 guchi Denki K.K.) bei $\ominus 5 \text{ kV}$ einer Koronaladung unterworfen. Nach 10 Sekunden langem Stehen an einem dunklen Ort wurde das fotoempfindliche Element mit einer Intensität von 5 lx belichtet, um die Ladungshalteeigenschaften
25 zu prüfen.

Die Ergebnisse waren wie folgt, wobei $Vo(V)$ das ursprüngliche Potential ist, Rv das Ladungsrückhaltevermögen
30 nach 10 sekündigem Stehen an einem dunklen Ort bedeutet und $E1/2 (lx \cdot s)$ die Lichtmenge bedeutet, um das ursprüngliche Potential zu halbieren:

35 $Vo : \ominus 480 \text{ V}$, $Rv : 82 \%$, $E1/2 : 3,6 \text{ lx.s}$

1 Die Messungen der Ladungshalteeigenschaften in den folgenden Beispielen wurden in gleicher Weise wie vorstehend durchgeführt, wenn nichts anderes bemerkt ist.

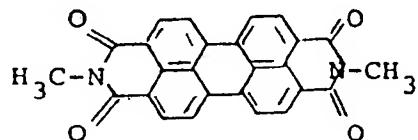
5

Beispiele 2 bis 18

10

Das folgende Pigment wurde auf jeweils 100 μm dicken Aluminiumplatten durch Vakuumaufdampfung abgeschieden, um eine Ladungserzeugungsschicht mit einer Dicke von 0,15 μm auf jeder Aluminiumplatte zu bilden:

15



25

Durch Auflösen von 5 g eines Polyesterharzes (Vylon 200, hergestellt von Toyobo Co., Ltd.) und jeweils 5 g der vorstehend erwähnten Hydrazonverbindungen (H-2 bis H-18) in 150 ml Dichlormethan wurde eine Lösung hergestellt, die auf jeder Ladungserzeugungsschicht aufgebracht und getrocknet wurde, um eine Ladungstransportschicht zu bilden.

30

Die Ladungshalteeigenschaften der auf diese Weise hergestellten elektrofotografischen Elemente sind in der Tabelle 1 gezeigt.

35

Tabelle 1

| 5 | Beispiel Nr. | Verbindung Nr. | Vo (-V) | Rv (%) | El/2 (lx.s) |
|----|-----------------|-------------------|---------|--------|-------------|
| 10 | 1 | H-2 | 460 | 81 | 3.9 |
| | 2 | H-3 | 450 | 80 | 4.2 |
| | 4 | H-4 | 440 | 79 | 4.0 |
| | 5 | H-5 | 430 | 78 | 4.2 |
| | 6 | H-6 | 440 | 78 | 3.8 |
| | 7 | H-7 | 430 | 77 | 3.5 |
| | 8 | H-8 | 460 | 82 | 4.6 |
| | 9 | H-9 | 450 | 81 | 4.4 |
| | 10 | H-10 | 490 | 84 | 5.8 |
| | 11 | H-11 | 480 | 82 | 5.4 |
| | 12 | H-12 | 500 | 87 | 6.7 |
| | 13 | H-13 | 460 | 83 | 3.8 |
| | 14 | H-14 | 480 | 84 | 4.1 |
| | 15 | H-15 | 450 | 82 | 4.0 |
| | 16 | H-16 | 490 | 86 | 6.6 |
| | 17 | H-17 | 470 | 83 | 6.9 |
| | 18 | H-18 | 460 | 80 | 4.1 |

1

Beispiel 19

Selen-Tellur (Tellur 10 Gew.-%) wurde durch Vakuumaufdampfung auf eine Aluminiumplatte aufgetragen, um eine
5 Ladungserzeugungsschicht mit einer Dicke von 0,8 µm zu bilden.

Dann wurde das gleiche Ladungstransportmaterial wie im Beispiel 1 auf die Ladungserzeugungsschicht aufgebracht und getrocknet, um eine ähnliche Ladungstransport-
10 schicht mit einem Flächengewicht von 11 g/m² zu bilden.

Die Ladungshalteeigenschaften des so hergestellten elektrofotografischen, fotoempfindlichen Elementes waren
15 wie folgt:

$$V_o : \ominus 510 \text{ V}, R_v : 82 \%, E_{1/2} : 2,7 \text{ lx.s}$$

20

Beispiel 20

1 g Kupfer-Phthalocyanin vom β -Typ wurde in einer Lösung dispergiert, die durch Auflösen von 5 g der Hydrazonverbindung (H-1), die auch im Beispiel 1 verwendet wurde,
25 und 5 g Poly(N-vinylcarbazol) (Molekulargewicht etwa $3,0 \times 10^5$) in 150 ml Dichlormethan hergestellt wurde. Die Dispersion wurde auf die gleiche Caseinschicht aufgetragen, die auf der gleichen Aluminiumplatte wie im Beispiel 1 gebildet worden war, und getrocknet,
30 um eine fotoempfindliche Schicht mit einem Flächengewicht von 10 g/m² zu bilden.

Die Ladungshalteeigenschaften des so hergestellten elektrofotografischen, fotoempfindlichen Elementes waren
35 wie folgt: In diesem Falle war das Element positiv aufgeladen.

3147118

3147118

-52-

DE 1701

1 Vo : \oplus 460 V, Rv : 79 %, E1/2 : 16 lx.s

Beispiel 21

5 Eine Molybdänplatte bzw.-folie (Substrat) mit einer Dicke von 0,2 mm, dessen Oberfläche gereinigt worden war, wurde in einer definierten Lage in einer Glimmentladungs-Vakuumaufdampfungskammer fest angeordnet. Die Kammer wurde auf etwa $6,65 \times 10^{-9}$ bar evakuiert. Danach wurde die
10 Eingangsspannung der Heizvorrichtung zum Erhitzen des Substrats erhöht, bis sich seine Temperatur auf 150°C stabilisiert hatte. Danach wurde eine Mischung von Wasserstoffgas und Silangas (10 Vol.-% Wasserstoffgas) in
15 die Kammer eingeführt und der Druck in der Kammer wurde auf 0,66 mbar stabilisiert, indem die Gaszufuhrmenge und das Hauptventil der Kammer reguliert wurden. Anschließend wurde eine Hochfrequenzstromquelle eingeschaltet, wodurch an die Induktionsspule eine Hochfrequenzspannung mit einer Frequenz von 5 MHz angelegt und in
20 dem Innenraum der Vakuumaufdampfkammer, der von der Induktionsspule umgeben war, eine Glimmentladung mit einer Eingangsleistung von 30 W erzeugt wurde. Unter diesen Bedingungen wurde auf dem Substrat amorphes Silicium
25 entwickelt bzw. gebildet. Die gleichen Bedingungen wurden aufrechterhalten, bis sich ein Film mit einer Dicke von etwa $2 \mu\text{m}$ gebildet hatte. Durch Abschalten der Heizvorrichtung und der Hochfrequenzstromquelle wurde die Glimmentladung gestoppt. Nachdem die Substrattemperatur auf
30 100°C gefallen war, wurden die Ausströmventile des Wasserstoffgases und des Silangases geschlossen. Danach wurde der Druck in der Kammer auf $1,33 \times 10^{-8}$ bar reduziert und anschließend auf Atmosphärendruck zurückgebracht und schließlich das Substrat herausgenommen. Anschließend wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel
35

1 1 auf der Schicht aus amorphem Silicium eine Ladungs-
transportschicht ausgebildet.

Das so hergestellte fotoempfindliche Element wurde in
5 einer Ladungs-Belichtungs-Testmaschine einer Koronaladung
bei 66 kV ausgesetzt und unmittelbar danach mit einem
Bildmuster belichtet, indem das Licht von einer Wolfram-
lampe durch eine durchlässige Testkarte geschickt wurde.
10 Unmittelbar nach der Belichtung wurde ein positiv gelade-
ner Entwickler (mit einem Gehalt eines Toners und eines
Trägers) auf die Oberfläche des fotoempfindlichen Elemen-
tes kaskadenförmig auftreffen gelassen. Auf diese Weise
wurde ein gutes Tonerbild auf der Oberfläche des fotoemp-
15 findlichen Elementes erhalten.

Beispiel 22

Ein elektrofotografisches, fotoempfindliches Element
20 wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 herge-
stellt, außer daß die vorstehend erwähnte Ketazinverbin-
dung (K-1) als Ladungs-transportierendes Material anstel-
le der Hydrazonverbindung (H-1) verwendet wurde.
25 Die Ladungshalteeigenschaften des fotoempfindlichen Ele-
mentes waren wie folgt:

Vo : 580 V, Rv : 93 %, E1/2 6,9 lx.s

30

Beispiele 23 bis 32

Elektrofotografische, fotoempfindliche Elemente wurden
in gleicher Weise wie in den Beispielen 2 bis 18 herge-
35 stellt, außer daß die vorstehend erwähnten Ketazinverbin-

1 dungen (K-1 bis K-10) als Ladungs-transportierende Materialien anstelle der Hydrazonverbindungen einigemale verwendet wurden.

5 Die Ladungshalteeigenschaften der fotoempfindlichen Elemente sind in der Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

10 Ladungshalteeigenschaften

15

| Beispiel Nr. | Verbindung Nr. | Vo(-V) | Rv (%) | E1/2 (lx.s) |
|--------------|----------------|--------|--------|-------------|
| 23 | K-1 | 580 | 91 | 7.1 |
| 24 | K-2 | 580 | 92 | 7.8 |
| 25 | K-3 | 600 | 90 | 8.7 |
| 26 | K-4 | 590 | 94 | 10.2 |
| 27 | K-5 | 610 | 93 | 9.1 |
| 28 | K-6 | 580 | 90 | 9.3 |
| 29 | K-7 | 590 | 91 | 8.0 |
| 30 | K-8 | 590 | 93 | 10.8 |
| 31 | K-9 | 600 | 93 | 8.3 |
| 30 | K-10 | 570 | 92 | 8.0 |

1

Beispiel 33

Selen-Tellur (Tellur 10 Gew.-%) wurde auf einer Aluminiumplatte durch Vakuumbedämpfung aufgetragen, um eine
5 Ladungserzeugungsschicht mit einer Dicke von 0,8 μm zu bilden.

Danach wurde eine Ladungstransportschicht auf dieser
10 Ladungserzeugungsschicht in der gleichen Weise wie im Beispiel 22 aufgebracht, so daß das Flächengewicht der
Ladungstransportschicht 11 g/m^2 betrug.

Die Ladungshalteeigenschaften des so erhaltenen elektrofotografischen Elementes waren wie folgt:

$V_o : \ominus 570 \text{ V}$, $R_v : 91 \%$, $E_{1/2} : 5,8 \text{ lx.s}$

20

Beispiel 34

Ein elektrofotografisches, fotoempfindliches Element wurde in gleicher Weise wie im Beispiel 20 hergestellt, außer daß die Ketazinverbindung (K-1) anstelle der Hydrazonverbindung (H-1) verwendet wurde.
25

30

Die Ladungshalteeigenschaften des fotoempfindlichen Elementes waren wie folgt: In diesem Falle wurde das Element positiv aufgeladen.

$V_o : \oplus 510 \text{ V}$, $R_v : 88 \%$, $E_{1/2} : 14 \text{ lx.s}$

35

1

Beispiel 35

Auf der im Beispiel 21 gebildeten Schicht aus amorphem Silicium wurde eine Ladungstransportschicht in der gleichen Weise wie im Beispiel 22 gebildet.

Das zu erhaltene fotoempfindliche Element wurde in gleicher Weise wie im Beispiel 21 getestet und es wurde ein gutes Tonerbild darauf erhalten.

10

15

20

25

30

35

3147118

- 57 -

Nummer: 3147118
Int. Cl. 3: G 03 G 5/06
Anmeldetag: 27. November 1981
Offenlegungstag: 1. Juli 1982

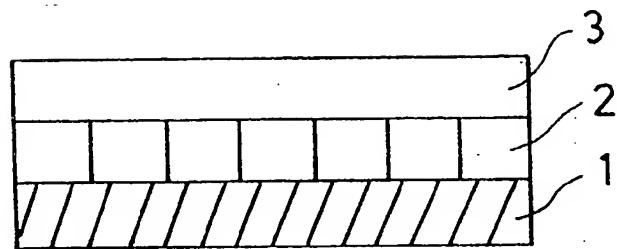


Fig. 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.